EM 1.26
PTI
322 II (1.1)

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ

1958 A.K.R. - 4.
KÖZPONTI FIZIKAI KUTATÓ INTÉZET 3 sz. KÖNYVTÁRA
leltárba véve F 1490 sz. alatt.
Budapest, 1960 év XI hó 1 én

Т. XXII № 1

1958

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

Т. XXII 1958 № 1

ЯНВАРЬ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Чл.-корр. АН СССР **Б. С. Джелепов** (главный редактор),
д-р физ.-мат. наук **П. А. Бажулин** (и. о. зам. главного редактора),
акад. **В. А. Фок**, акад. **А. В. Шубников**, чл.-корр. АН СССР **С. Э. Фриш**,
д-р физ.-мат. наук **Д. И. Блохинцев**

Материалы I Всесоюзного совещания по синтезу и исследованию сцинтилляторов для регистрации ядерных излучений под общей редакцией
канд. физ.-мат. наук **Л. М. Беляева** и д-ра физ.-мат. наук **М. Д. Галанина**

Адрес редакции: Москва Б-64, Подсосенский пер., 21, Издательство АН СССР

Т-00243 Подписано к печати 24/I-1958 г. Тираж 3100 экз. Зак. 23000
Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бум. л. 3,0 Печ. л. 8,22 Уч.-изд. л. 8,0

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Материалы
I Всесоюзного совещания по синтезу и исследованию сцинтилляторов для регистрации ядерных излучений

(Москва, 23—25 октября 1956 г.)

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Л. М. ШАМОВСКИЙ, Л. М. РОДИОНОВА и А. С. ГЛУШКОВА

МЕТОДИКА ВЫРАЩИВАНИЯ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ ФОСФО́РОВ ДЛЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ СЧЕТЧИКОВ

Используемые для оптических целей щелочно-галоидные монокристаллы обычно выращиваются из расплавленных солей высокой чистоты. Присутствие в расплавах даже незначительных примесей часто серьезно осложняет технику кристаллизации. Смешанные кристаллы легко синтезируются, если составы расплава и равновесной с ним твердой фазы совпадают (минимум на диаграмме фазового равновесия). Небольшие отступления от такого состава ухудшают качество монокристаллов. Особенно вредное влияние оказывают примеси, которые при охлаждении данного расплава выпадают в виде эвтектической смеси, а также поливалентные ионы, обладающие поверхностно-активными свойствами по отношению к синтезируемой соли.

Когда расплавленная соль взаимодействует с парами воды атмосферного воздуха, в расплаве появляются ионы гидроксила, которые в процессе выращивания монокристалла только частично входят в его решетку в виде твердого раствора замещения [1]. По мере их накопления начинает кристаллизоваться эвтектическая смесь, которая сначала создает в образце легкую опалесценцию, а затем выделяется в виде непрозрачной фарфоровидной массы. Особенно интенсивно гидролиз происходит в расплавах йодидов лития и натрия. Поэтому при выращивании крупных монокристаллов приходится тщательно высушивать эти соли и принимать меры для изолирования расплава от непосредственного контакта с атмосферной влагой.

При выращивании щелочно-галоидных фосфо́ров сознательно вносятся примеси — активаторы. Как и другие добавки, они осложняют условия выращивания оптических монокристаллов.

В сцинтилляционных счетчиках чаще всего применяются йодиды щелочных металлов, активированные галогенидами таллия. Соли таллия при высоких температурах весьма летучи, поэтому при выращивании кристаллов из открытых тиглей (по методу Киропулоса) в вакуумных печах или в герметических установках с инертной атмосферой трудно регулировать дозировку активатора и получать сцинтилляторы с постоянными свойствами.

Для получения хороших сцинтилляторов необходимо, чтобы активатор был распределен в объеме монокристалла по возможности равномерно. При выращивании по методу Киропулоса испарение активатора обычно не регулируется и не контролируется. Поэтому в больших монокристаллах, выращенных по этому способу, наблюдаются весьма резкие изменения в концентрации таллия.

Сознательное введение активатора при синтезе кристаллофосфо́ров не изменяет высоких требований к чистоте исходных материалов. Прежде всего из них должны быть удалены примеси всех других тяжелых металлов, которые создают в кристаллах полосы поглощения, перекрывающиеся с полосами излучения данного фосфо́ра, а также все примеси, которые способствуют образованию полиэдрической субструктуры в кристалле.

Методика выращивания монокристаллических фосфóров

В основе разработанного нами метода выращивания монокристаллов лежит видоизмененный способ Стокбаргера. Кристаллизация производится из расплава в запаянных цилиндрических ампулах из кварцевого стекла. В этом варианте метода выращивания отпадает затруднение, связанное с дозировкой активатора. Одновременно достигается полная изоляция соли от атмосферной влаги и тем самым исключается возможность ее химического разложения.

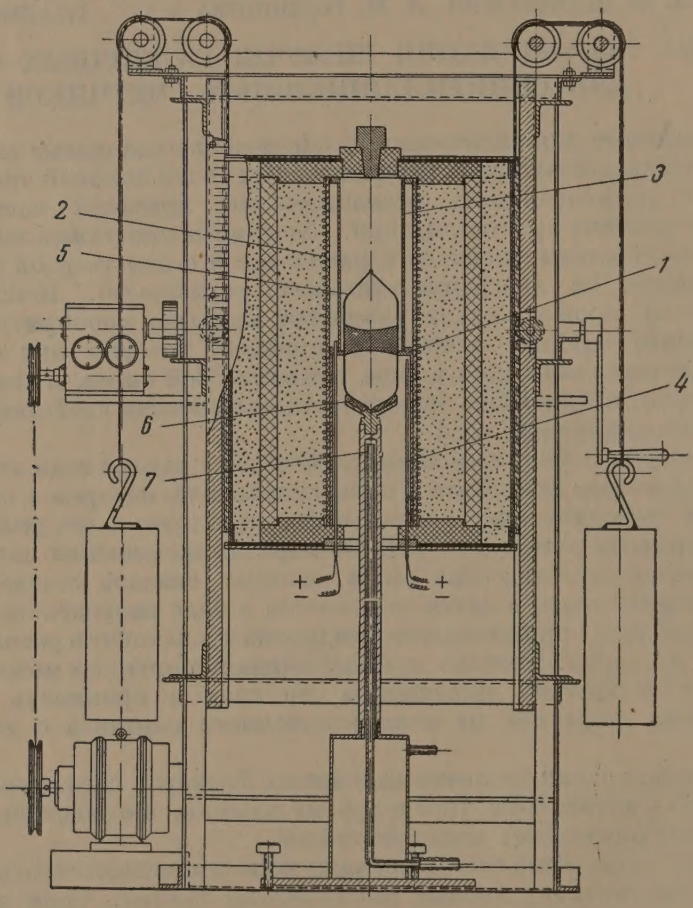


Рис. 1. Двухъярусная печь для выращивания кристалло-фосфóров

Выращивание производится в трубчатой двухъярусной печи, схематически изображенной на рис. 1. Она разделена диафрагмой *1* на две секции. Каждая секция имеет самостоятельный нагреватель из нихромовой проволоки или ленты. Для успешного выращивания монокристаллов необходимо, чтобы в верхней и нижней камерах печи по возможности отсутствовал температурный градиент по вертикали и сечению. Это условие достигается неравномерным распределением нихромовой обмотки по жаровой трубе *2* и установкой в верхней и нижней камерах металлических блоков *3*, *4*, уравнивающих температуру по высоте. Напротив, в зоне кристаллизации, которая должна находиться на уровне диафрагмы, должен быть значительный температурный градиент по вертикали и от центра к периферии. Ампула *5* может находиться в подвешенном состоянии или опираться на подставку, охлаждаемую водой *6*. Отвод тепла через холодильник *7* увеличивает градиент температуры в зоне кристаллизации; появляется возмож-

ность получать более совершенные монокристаллы с одновременным увеличением скорости их выращивания.

Скорость выращивания монокристалла задается перемещением ампулы относительно печи. В вершине конуса ампулы образуется затравка, которая в дальнейшем задает ориентировку всему кристаллу. Необходимо, чтобы в зоне кристаллизации, на уровне диафрагмы или немного выше ее, распределение температуры по сечению имело вид параболлоида вращения с острой вершиной в центре диафрагмы. При таких условиях кристаллизация начинается всегда из единого центра, находящегося на оси кварцевой ампулы, а все примеси, которые не вошли в кристалл, оттесняются кверху, в расплав и к стенкам сосуда. Внешним признаком, характеризующим правильность режима выращивания, является выпуклая форма изотермы роста. Если кристаллизация происходит ниже диафрагмы или если в верхней камере печи выше зоны кристаллизации устанавливается значительный температурный градиент,то изотерма роста приобретает вогнутую поверхность *, тогда кристаллизация идет от периферии к центру и возможно образование поликристаллов. Кроме того, в этом случае примеси скапливаются в средней части кристалла; иногда возникают пустоты.

Постоянство температуры в печи поддерживается регулирующим потенциометром ЭПД-12 путем периодического включения балластного сопротивления, которое изменяет расходуемую мощность в пределах до 10—15%. При этом тепловая инерция печи сводится к минимуму **. Металлические блоки внутри печи (см. рис. 1) выполняют роль буфера в процессах теплопередачи и улучшают условия термостатирования в зоне кристаллизации. Датчиком потенциометра служит платино-платинородиевая термопара. Она устанавливается горячим спаем непосредственно над диафрагмой между стенками жаровой трубы и стального блока.

Изотерма роста кристалла в печи должна быть неизменной в течение всего цикла его выращивания. Особенно опасны периодические и резкие смещения изотермы роста из-за несовершенства в термостатировании: с понижением температуры в печи кристаллизация ускоряется, и соответственно этому изотерма роста поднимается кверху; с повышением температуры, наоборот, зона кристаллизации опускается книзу, и скорость выращивания замедляется. Если подобные колебания, хотя и кратковременные, приводят к существенным ускорениям процесса выращивания, то они несут в себе опасность захвата примесей кристаллом (в том числе и активатора), которые обычно концентрируются в тонком слое расплава, непосредственно примыкающем к поверхности растущего монокристалла. Выделение примесей и избыточного активатора резко ухудшает оптические и сцинтилляционные качества кристаллофосфóров: в монокристалле расширяется длинноволновая граница поглощения, световой выход падает, усиливается фосфоресценция, возрастает светорассеяние, и образец приобретает способность при дневном свете окрашиваться. Неравномерность в распределении активатора, связанная с периодическими выделениями примесей, часто оказывает гораздо более отрицательное влияние на качество фосфóров, чем неравномерность, вызванная фазовыми условиями равновесия кристалла с расплавом. Периодических выделений примесей можно избежать, увеличивая точность термостатирования. Это достигается перераспределением сопротивлений в потенциометре ЭПД-12, что повышает его чувствительность в 8—10 раз. Улучшению термостатирования способ-

---

* Простой расчет показывает, что в печи с температурным градиентом в зоне кристаллизации, равным 50° на 1 см, при падении температуры на 5° в течение 5 мин скорость кристаллизации за это время увеличивается на 12 мм $час^{-1}$.

** Для печей с большой тепловой инерцией равновесие в ее теплообмене с окружающей средой устанавливается лишь спустя несколько десятков часов после начала нагрева печи. Поэтому наиболее простой способ нагревания стабилизованным током без специальных терморегуляторов не дает необходимых результатов по точности термостатирования.

ствует также наличие цилиндров из жароупорной стали, которые отделяют внутреннюю камеру печи от жаровой трубы небольшим воздушным пространством. Степень точности термостатирования находится в тесной связи с принятой скоростью выращивания монокристалла, средней концентрацией введенного активатора и неизбежных загрязнений и коэффициентом их диффузии в расплаве, а также с температурными градиентами, которые устанавливаются в печи на уровне диафрагмы и вблизи нее.

Распределение аквиватора в кристаллофосфо́ре

Концентрация примесей в различных частях монокристалла не остается постоянной во всех случаях, когда при его выращивании из расплава составы твердой и жидкой фаз по условиям равновесия не совпадают. Чаще всего коэффициент распределения введенных добавок или случайных примесей между этими двумя фазами меньше единицы. Тогда по мере роста монокристалла концентрация примесей в нем возрастает по высоте (рис. 2), а также от оси к образующей цилиндра. Приведенные данные соответствуют условиям, когда примеси в кристалле практически не диффундируют, а в расплаве осуществляется идеальное перемешивание, ни один из компонентов не улетучивается и отсутствуют зональные сбросы. Неравномерность в составе образующегося смешанного кристалла уменьшается с увеличением его размеров как по высоте, так и по диаметру, поэтому для сцинтилляционной аппаратуры, где часто требуются кристаллофосфо́ры небольших размеров, их целесообразно получать распиловкой больших блоков.

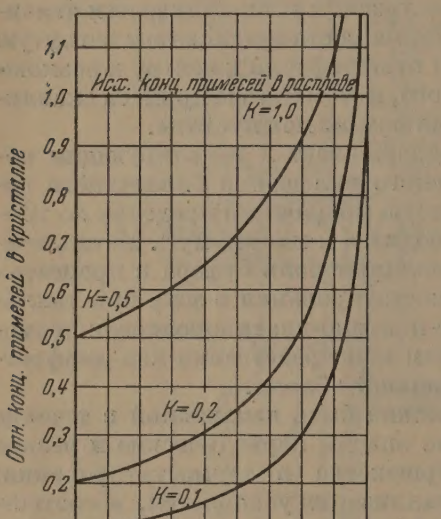


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации примесей в кристалле от степени кристаллизации расплава по высоте. $K = C_{кр}/C_{распл}$

При выращивании монокристаллов по методу Стокбаргера механическое перемешивание отсутствует, а конвекционные потоки в расплаве весьма ограничены. Поэтому на равновесный характер распределения примесей накладываются дополнительные факторы, зависящие от скорости кристаллизации и коэффициента диффузии примесей в расплаве. Обычно на гранях растущего кристалла возникает концентрационное уплотнение примесей. Благодаря этому в кристалл входит значительно бо́льшая их концентрация, чем это соответствует среднему их содержанию в оставшейся части расплава. При больших скоростях выращивания или малых градиентах температуры в зоне кристаллизации в принципе можно добиться почти равномерного распределения примесей [2]. Однако при этом неизбежны периодические выделения активатора и посторонних примесей, что создает в микромасштабах еще большую неравномерность состава кристаллов. Указанные зональные выделения активатора могут быть едва заметны на глаз или представлять собой малопрозрачные пояса. В обоих случаях это ведет к резкому ухудшению качества кристаллофосфо́ров.

Амплитуда импульсов сцинтилляций от заданного монохроматического γ-излучения меняется с ростом концентрации активатора в кристаллофосфо́ре. При малых концентрациях она возрастает линейно от содержания активатора, затем достигает своего максимального значения и вновь, после

некоторого плато, уменьшается. По данным американских авторов [2], у NaJ, активированного йодидом таллия, амплитуда импульсов сцинтилляций для фотопика от Cs^{137} остается постоянной при изменении концентрации TlJ в интервале 0,1÷0,4%. Поэтому при выращивании таких кристаллов активатор вносится в количестве 0,5%. Тогда в начальной стадии выращивания монокристалла — в вершине конуса — в состав фосфóра входит 0,1% TlJ, т. е. около 20% от внесенного количества. В середине кристалла его концентрация возрастает до 0,25%. Верхняя часть сцинтиллятора, составляющая около трети его высоты, содержит уже слишком высокие концентрации активатора и не используется в сцинтилляционных счетчиках.

Выбор активатора и его дозировка

Нашими исследованиями [3] структуры щелочно-галоидных фосфóров и механизма процессов возбуждения и люминесценции было установлено, что активатор, как поверхностно-активное вещество, в результате двоякого его распределения создает в кристалле полиэдрическую субструктуру, не устраняемую отжигом. Часть введенных примесей входит в состав твердого раствора замещения (в соответствии с фазовым равновесием), а другая его часть распределяется по контактным поверхностям. Здесь возникают глубокие уровни локализации электронов. Только этой части активатора соответствуют полосы дополнительного поглощения фосфóра. Электроны и дырки, образующиеся в люминесцирующем кристалле при его возбуждении, локализуются на контактных поверхностях, где их термодинамический потенциал ниже, чем в решетке кристалла и на любых уровнях прилипания. Рекомбинация электронов с дырками на этих контактных поверхностях сопровождается излучением света с частотой, соответствующей разности в энергиях их локальных состояний. Та же рекомбинация внутри решетки вне этих поверхностей осуществляется безызлучательным механизмом, и энергия рекомбинации рассеивается в форме тепловых колебаний ионов. Если в кристалле существуют внутренние поверхности, не связанные с активатором, то они также являются эффективными ловушками для электронов и дырок. Однако в этом случае люминесценция наблюдается только при низких температурах и имеет другой спектральный состав. При обычных же температурах люминесценция в чистых кристаллах практически не обнаруживается.

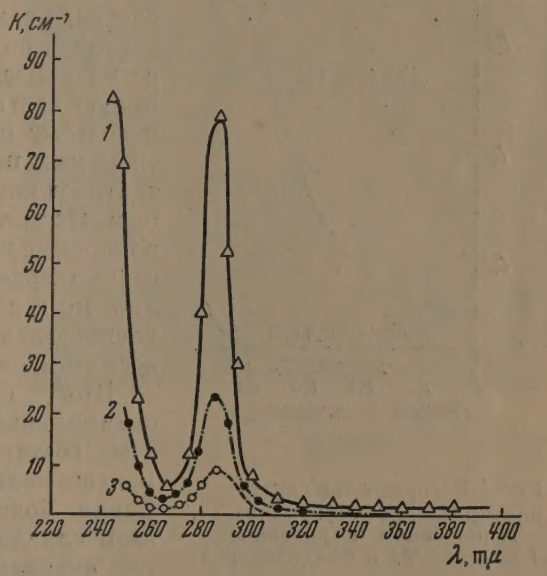


Рис. 3. Зависимость спектра длинноволнового активаторного поглощения в KJ-Tl-фосфóре с одинаковой концентрацией таллия ($1{,}5 \cdot 10^{-3}$% мол от формы его соединений: *1* — металлический Tl, *2* — Tl_2, *3* — TlJ

В свете этих представлений возникла возможность подбора таких соединений активатора, которые, как и галогениды таллия, создавали бы полиэдрическую структуру в кристалле, но вместе с тем не давали бы с основным веществом фосфóра твердых растворов замещения. Мы установили, что такие активаторы, как таллий и индий, вводимые в кристалл в форме металла, окисла или сульфида, образуют фос-

фо́ры с теми же свойствами, как и при добавках соответствующих галогенидов [4]. Возникают одинаковые полосы поглощения и излучения. Однако, как видно из рис. 3, наименее растворимые соединения активатора при одинаковых молярных концентрациях в кристалле значительно более эффективны, чем более растворимые их соединения. Другими словами, менее растворимые соединения при одинаковой молярной концентрации в фосфо́ре образуют в единице объема в сотни раз более высокие концентрации центров дополнительного поглощения и свечения.

Как видно из рис. 2, при использовании мало растворимых соединений достигается гораздо более равномерное распределение примесей в кристалле, а весь избыток их концентрируется в самых последних порциях расплава*. Следовательно, в этом случае можно использовать в сцинтилляционных счетчиках значительно большую часть кристалла.

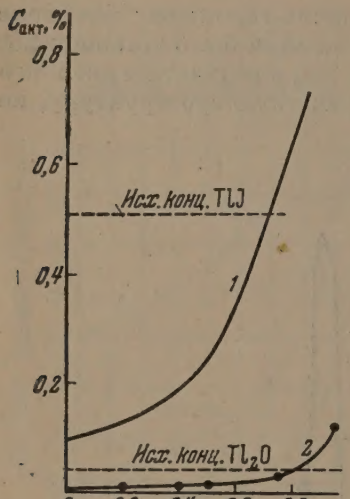


Рис. 4. Распределение активатора в кристаллофосфо́ре NaJ-Tl, выращенном с добавкой: *1* — 0,5% TJ и *2*—0,05% Tl_2O

Кривые на рис. 2 отражают закономерность в равновесном распределении примесей между кристаллом (в составе его твердого раствора замещения) и расплавом. В случае легкорастворимых примесей доля активатора на контактных поверхностях составляет малую часть в суммарной его концентрации и поэтому не учитывается. Для трудно растворимых примесей распределение по контактным поверхностям может явиться основным. Несмотря на это, все соотношения, установленные для распределения примесей в составе твердого раствора, остаются справедливыми и в этом случае, поскольку двоякое распределение активатора отражает равновесный процесс.

При выращивании NaJ-Tl-фосфо́ров оптимальная дозировка активатора в форме Tl_2O составляет 0,04—0,05%. Это в 10 раз меньше количества активатора, вводимого в форме йодида. Значительно уменьшается в этом случае также и фактическое содержание активатора в кристалле. Распределение таллия в NaJ-Tl-фосфо́ре при его дозировке в 0,05% показано на рис. 4. Таким образом, мы приходим к выводу, что только часть введенных примесей таллия выполняет в фосфо́ре роль активатора [4]. Если используются достаточно чистые соли, то с активатором Tl_2O получаются вполне прозрачные монокристаллы, а процесс их выращивания значительно упрощается.

В случае металлического активатора дозировка должна быть еще меньше. Однако общая растворимость металла в расплавленной соли слишком мала (10^{-3} $\%_{мол}$) и это ограничивает его применение.

Отжиг кристаллофосфо́ров

По завершении процесса выращивания кристаллы извлекаются из ампулы методом поверхностного оплавления. После этого они быстро переносятся в отжиговую печь, предварительно нагретую почти до самой точки плавления данного фосфо́ра.

Кристаллы, выращенные из расплава, получаются с существенными искажениями структуры, возникающими под воздействием пластических

* Площади под кривыми на рис. 2 должны быть одинаковыми, независимо от значения K, поскольку концентрации приведены в относительных единицах.

деформаций от механических усилий или вследствие температурных изменений. Когда большие монокристаллы выращиваются по методу Киропулоса, они деформируются в процессе кристаллизации под влиянием собственного веса. При кристаллизации по способу Стокбаргера деформации возникают вследствие различий в коэффициентах термического расширения соли и материала сосуда, особенно в тех случаях, когда кристалл прилипает к стенкам тигля. Помимо чисто механических усилий, причиной деформаций являются напряжения, возникающие при неравномерном охлаждении кристаллов. Щелочно-галоидные кристаллы обладают малой теплопроводностью, поэтому при быстром охлаждении в них устанавливаются значительные градиенты температуры, а следовательно, возникают деформационные силы. В связи с этим в монокристаллах развивается сеть дислокаций, нарушается дальний порядок и возникает мозаичность. Полиэдрическая структура таких кристаллов обнаруживается по светорассеянию [5], а также при рентгенографическом анализе по методу Лауэ [6]. Такие кристаллы плохо раскалываются по спайностям. На плоскостях скола наблюдаются грубые нарушения структуры.

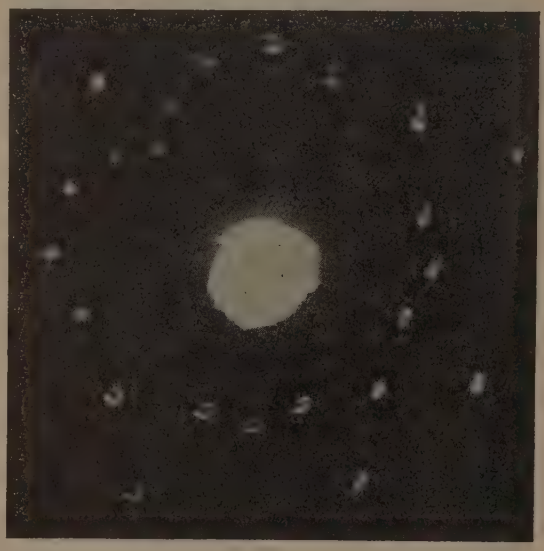


Рис. 5. Лауэграмма NaCl-Ag-фосфóра после отжига

Отжиг монокристаллов ликвидирует мозаичную структуру, если она вызвана пластическими деформациями. Для этого они выдерживаются при высоких температурах и затем медленно охлаждаются. Оптимальная температура отжига соответствует условиям, при которых идут интенсивные процессы рекристаллизации. Известно, что каждой температуре соответствует определенная степень рекристаллизации и средний размер зерен. Упорядочение структуры происходит за счет пластического течения, которое с повышением температуры захватывает все большие и большие объемы со стороны поверхности каждого блока. Процессы рекристаллизации тесно связаны с коэффициентом самодиффузии, который, в свою очередь, зависит от равновесной концентрации структурных дефектов решетки. Энергия активации для процессов самодиффузии в щелочно-галоидных кристаллах достаточно высока (~2 eV), поэтому отжиг может дать эффективные результаты только при температурах, близких к точке плавления.

Во избежание повторных деформаций кристалл после отжига должен быть медленно охлажден. Особенно это существенно при средних и низких температурах, когда соли приобретают жесткую структуру, а их теплопроводность резко уменьшается. В чистых кристаллах мозаика (которую можно обнаружить рентгенографически) после правильного отжига полностью устраняется; уменьшаются потери на светорассеяние. Если же в кристалле присутствует активатор или другие поверхностноактивные вещества, то при отжиге происходит лишь улучшение структуры: устраняется мозаика, вызванная пластической деформацией, и остается полиэдрическая субструктура, обусловленная двояким распределением активатора. Это иллюстрируется лауэграммой на рис. 5 отожженного кристалла. Структура того же образца до отжига дана на рис. 6.

Отжиг кристаллофосфо́ров производится в шахтной электропечи внутри массивного стакана из жароупорной стали при температуре на 5—10° ниже точки плавления в течение 2—3 час. Постоянство температуры поддерживается при помощи потенциометра ЭПД-12. После отжига кристаллы охлаждаются. Плавное снижение температуры осуществляется автоматически — уменьшением напряжения на клеммах печи в течение 15—20 час. За это время температура в печи опускается на 400—450°. Последующее охлаждение кристаллов до комнатной температуры производится вместе с печью в течение 10—15 час.

Рис. 6. Лауэграмма того же (что на рис. 5) фосфо́ра до отжига

В кристаллах NaJ-Tl, отожженных при температуре, близкой к плавлению, значительно возрастает световой выход и улучшается разрешение фотоников, как это демонстрируется на рис. 7 и 8. Разрешение фотоников от Cs^{137} колеблется в пределах 8,4÷12%. Измерения проводились на многоканальном анализаторе с рядовым ФЭУ-С*. В качестве отражателя использовалась магнезия. Отжиг при более низких температурах (на 50° ниже точки плавления) в течение того же промежутка времени улучшает разрешение лишь незначительно: с 20 до 15—17%.

На основании приведенных выше данных можно сделать некоторые предварительные заключения о характере изменений в кристаллофосфо́рах в процессе их отжига.

При высоких температурах, хотя коэффициент диффузии примесей в решетке кристалла и увеличивается, все же термообработка, как показывают опыты, не приводит к выравниванию состава кристаллофосфо́ра. При этом может произойти лишь некоторое перераспределение примесей вдоль межкристаллических поверхностей. Этот фактор играет, по-видимому, второстепенную роль в улучшении качества кристаллов, поскольку отжиг повышает выход люминесценции и в кристаллах с малой концентрацией активатора, где его перераспределение не существенно. Упорядочение струк-

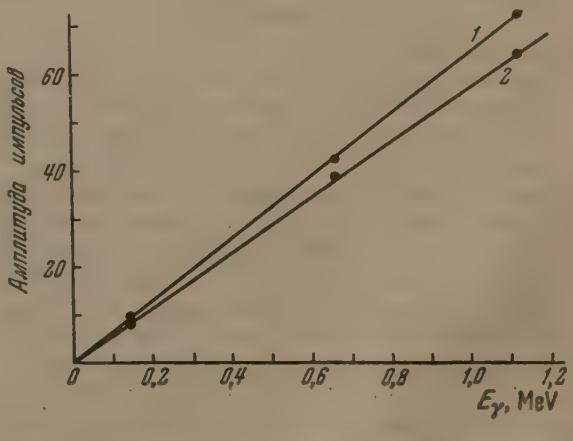


Рис. 7. Зависимость амплитуды импульсов сцинтилляций в NaJ-Tl-фосфо́ре от энергии γ-излучений: *1* — отожженный кристалл, *2* — неотожженный

* Авторы благодарят Б. В. Ефимова за помощь в определении спектрометрических качеств кристаллов.

туры кристалла при отжиге уменьшает внутреннее светорассеяние и, следовательно, увеличивает прозрачность кристалла. Однако и этот фактор не является главной причиной улучшения спектрометрических качеств фосфóра, поскольку это улучшение одинаково как в больших кристаллах, так и в малых.

По мнению авторов, существует более важная причина уменьшения светового выхода люминесценции в полиэдрических кристаллах. Как мы уже отмечали, свечение кристаллофосфóров является результатом рекомбинаций электронов с дырками на контактных поверхностях, образованных активатором. Очевидно, выход люминесценции зависит от доли электронов и дырок, которые достигают этих поверхностей при своем движении от места, где они возникают под влиянием ионизующей частицы, к центрам свечения. Рекомбинация же вне этих контактных поверхностей осуществляется при обычных температурах безызлучательным механизмом. Известно, однако, что в кристаллах могут существовать и другие внутренние поверхности, не связанные с активатором. Они также являются эффективными ловушками для электронов и дырок и поэтому уменьшают световой выход сцинтилляций. Правильный отжиг кристаллов улучшает их структуру, как это отчетливо наблюдается на снимках, снятых в камере Лауэ: в кристаллофосфóрах остается лишь расщепление пятен, обусловленное полиэдрической субструктурой, возникающей благодаря двоякому распределению активатора и не устраняемой отжигом.

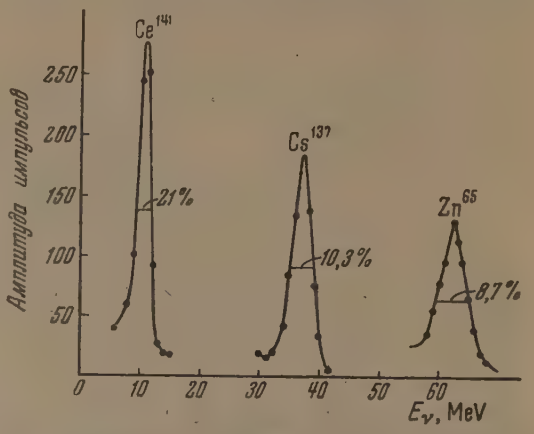


Рис. 8. Зависимость амплитуды импульсов сцинтилляций в NaJ-Tl-фосфóре от энергии монохроматических γ-излучений

Всесоюзный институт
минерального сырья

Цитированная литература

1. Scarpa, Atti R. Accad. Linc., 5, 24, I, 955 (1915); 5, 24, II, 410 (1915).
2. Harshaw J. A., Kremers H. C., Stewart E. C., Warburton E. K., Hay J. O., Atomic Energy Commission Report, NYO—1577 (1952).
3. Шамовский Л. М., Опт. и спектр., 1, 407 (1956).
4. Шамовский Л. М., Жванко Ю. Н., ДАН СССР, 111, 140 (1956).
5. Humphreys—Owen, Proc. Phys. Soc., B 65, 350 (1956).
6. Шамовский Л. М., Родионова Л. М., Сидоренко Г. А. Жванко Ю. Н., ДАН СССР, 99, 235 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. Н. НИКИТИНА, М. Д. ГАЛАНИН, П. М. АРОНОВИЧ, Т. А. ЩЕГОЛЕВА и Б. М. МИХАЙЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Как известно, для регистрации медленных нейтронов могут быть применены бороргапические соединения. Однако для этой цели исследовалось очень небольшое число бороргапических соединений (четыре эфира борных кислот: триметил-, этил-, пропил- и бутилбораты [1], а также тринафтилбор [2]). Как следует из литературных данных [1], наилучшие результаты дал триметилборат, который и применяется для регистрации медленных нейтронов в смеси с жидким сцинтиллятором.

В настоящей работе исследовался ряд бороргапических соединений (некоторые из них получены впервые [3]) с целью выяснения возможности их применения для регистрации медленных нейтронов. С этой точки зрения представляло интерес установить, изменяется ли интенсивность сцинтилляций основного сцинтиллятора при добавлении к нему соответствующего бороргапического соединения. Так как многие из синтезированных соединений имеют в своем составе арильные заместители и могут сами сцинтиллировать, следовало определить интенсивность их сцинтилляций. Кроме того, необходимо было выяснить влияние арильных групп в бороргапическом соединении на интенсивность сцинтилляций основного сцинтиллятора. С этой целью было исследовано 16 бороргапических соединений, из которых 13 — эфиры борной, а также одно- и двузамещенных бороргапических кислот. Основным сцинтиллятором служил раствор *p*-терфенила (или 2,5-дифенилоксазола) в толуоле. К нему в равном объеме добавлялись бороргапические соединения. Возбуждение производилось γ-лучами Co^{60}. Интенсивность сцинтилляций определялась путем измерения относительных величин амплитуд импульсов. Точность измерений — около 10%. Объем суммарного жидкого сцинтиллятора был $\sim$8 см^3.

Результаты измерений величин сцинтилляций основного сцинтиллятора — раствора *p*-терфенила — при добавлении к нему бороргапических соединений представлены в таблице.

Числа, приводимые в таблице в графе «Относительная интенсивность сцинтилляции», означают отношение (в %) интенсивности сцинтилляции раствора *p*-терфенила с бороргапическим соединением к интенсивности сцинтилляции одного раствора *p*-терфенила. Как видно из таблицы, девять соединений (№ 1—9) не содержат арильных заместителей. Большинство из них почти не ослабляют интенсивность сцинтилляций, тогда как триметилборат ослабляет ее наполовину. Соединения с арильными заместителями (№ 10 по № 14 включительно), наоборот, значительно ослабляют интенсивность сцинтилляций. Как следует из таблицы, уменьшение интенсивности сцинтилляций не связано с содержанием бора в данном соединении.

Нами была измерена также интенсивность сцинтилляций бороргапических соединений с арильными заместителями без добавления основного сцинтиллятора. Исследовались соединения, указанные в таблице (с № 10 по № 14 включительно), а также *n*-бутиловый эфир ди-парахлорфенилборной кислоты $(ClC_6H_4)_2BOC_4H_9$ и три-α-нафтилборбензол $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_3BC_6H_6$. Величина сцинтилляций их оказалась мала — она составляла 10—30% от раствора *p*-терфенила.

Интенсивность сцинтилляций смеси раствора *p*-терфенила и борорганических соединений в соотношении 1 : 1

№ п/п	Борорганическое соединение		Относительная интенсивность сцинтилляций, %	Содержание B, %
	формула	наименование		
1	n-C_4H_9B (O-n-C_4H_9)$_2$	n-Дибутиловый эфир n-бутилборной кислоты	90÷100	5,4
2	B (O-изо-C_4H_9)$_3$	Триизобутилборат	85÷90	4,7
3	B (O-изо-C_5H_{11})$_3$	Триизоамилборат	90÷100	4,0
4	B (O-n-C_6H_{13})$_3$	Три-n-гексилборат	90÷100	3,5
5	n-(C_4H_9)$_2$ BO-изо-C_4H_9	Изобутиловый эфир ди-n-бутилборной кислоты	90	5,4
6	C_2H_5 (C_4H_9)BO-n-C_4H_9	n-Бутиловый эфир этилбутилборной кислоты	90	7,0
7	n-C_3H_7 (n-C_4H_9) BO-n-C_4H_9	n-Бутиловый эфир n-пропилбутилборной кислоты	80	6,0
8	n-C_4H_9BO	Ангидрид n-бутилборной кислоты	50	13,0
9	B (OCH_3)$_3$	Триметилборат	50	10,0
10	C_6H_5B (O-n-C_4H_9)$_2$	n-Бутиловый эфир фенилборной кислоты	50	3,9
11	(C_6H_5)$_2$ BO-n-C_4H_9	n-Бутиловый эфир дифенилборной кислоты	30	4,6
12	(α-$C_{10}H_7$)$_2$ BO-изо-C_4H_9	Изобутиловый эфир ди-α-нафтилборной кислоты	20	2,6
13	(C_6H_5)$_2$ BO-изо-C_4H_9	Изобутиловый эфир дифенилборной кислоты	20	4,2
14	(α-$C_{10}H_7$)$_2$ BOH	Ди-α-нафтилборная кислота	10	3,3

Нами проводились также пробные опыты с целью выяснения влияния одних и тех же борорганических соединений на интенсивность γ-сцинтилляций различных сцинтилляторов (*p*-терфенила и 2,5-дифенилоксазола). Оказалось, что в присутствии изобутилового эфира дифенилборной кислоты интенсивность сцинтилляций раствора 2,5-дифенилоксазола составляет 40% от раствора самого 2,5-дифенилоксазола, а интенсивность сцинтилляций раствора *p*-терфенила с тем же соединением составляет соответственно 20% от интенсивности сцинтилляций одного *p*-терфенила.

В присутствии *n*-бутилового эфира бутилборной кислоты эти величины соответственно равны для 2,5-дифенилоксазола — 70% и для *p*-терфенила 90—100%.

Выводы

1. Исследованные эфиры алкил- и ди-алкилборных кислот при введении их в жидкий сцинтиллятор — раствор *p*-терфенила — почти не изменяют интенсивность γ-сцинтилляций последнего.

2. Применяемый в практике ядерной физики триметилборат ослабляет γ-люминесценцию раствора *p*-терфенила на 50%.

3. Эфиры арил- и диарилборных кислот при введении их в раствор *p*-терфенила вызывают значительное ослабление сцинтилляций последнего (50—90%). Сами борорганические соединения с арильными заместителями обладают слабой γ-люминесценцией.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Muelhause C. O., Thomas G. E., Phys. Rev., 85, 926 (1952); Nucleonics, 11, 44 (1953).
2. Zolingen J. J., Went J. J., Physica, 18, 976 (1952).
3. Михайлов Б. М., Щеголева Т. А., Изв. АН СССР, ОХН, 6, 1124 (1955); Михайлов Б. М., Вавер В. А., ДАН СССР, 102, 531 (1955); Михайлов Б. М., Вавер В. А., Изв. АН СССР, ОХН, 4, 451 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Т. В. ТИМОФЕЕВА и С. П. ХОРМУШКО

ЭКРАНЫ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ МЕДЛЕННЫХ НЕЙТРОНОВ

Целью данной работы была разработка сцинтиллятора с возможно большей эффективностью счета тепловых нейтронов в присутствии сильного γ-фона. Для этого мы использовали реакцию (n, α) на боре. Для регистрации возникающих α-частиц были применены светосоставы на основе сернистого цинка, отличающиеся большим энергетическим выходом α-радиолюминесценции по сравнению со светосоставами других типов и относительно меньшей чувствительностью к γ-лучам по сравнению с органическими кристаллами и растворами.

Эффективность счета нейтронов определяется величиной и количеством возникающих в светосоставе сцинтилляций. Интенсивность сцинтилляций зависит от состава и условий изготовления сцинтиллятора. Количество же сцинтилляций может быть увеличено в некоторых пределах введением большего количества бора и увеличением толщины слоя светосостава. При увеличении толщины слоя в нем конкурируют два явления: с одной стороны, с толщиной возрастает число ядерных реакций, а следовательно, и число возникающих сцинтилляций, с другой стороны, уменьшается прозрачность слоя, так как увеличивается рассеяние света люминесценции.

Общее количество выходящих из экрана сцинтилляций может быть также повышено за счет использования сцинтилляций с большей поверхности — путем замены плоского экрана на экран, имеющий форму полого тела (конус, цилиндр, шар), покрытого изнутри слоем светосостава.

В соответствии со сказанным выше наша работа состояла из: 1) выяснения наилучшей методики и условий изготовления светосостава; 2) изучения зависимости эффективности регистрации нейтронов от толщины слоя, величины зерна светосостава и иммерсионного вещества, в которое вводится светосостав; 3) определения наилучшей формы экрана и способа его изготовления.

Нами изучались спектры излучения и отражения, относительная эффективность счета нейтронов и относительная яркость α-радиолюминесценции светосостава.

Спектральное распределение интенсивности фотолюминесценции I_λ светосоставов изучалось методом фотографической спектрофотометрии при возбуждении светосостава группой ртутных линий 313—366 $m\mu$ со стороны наблюдения. Спектральные кривые отражения порошка светосоставов измерялись на автоматическом спектрофотометре. Приводимые в работе качественные кривые поглощения (α_λ) получены по кривым отражения вычитанием из полного светового потока. Установка для измерения относительной эффективности счета медленных нейтронов η_n состояла из исследуемого образца с фотоумножителем ФЭУ-19, подключенным к стандартной установке «Б». Образец представлял собой слой порошка светосостава, зажатого между двумя стеклами размером 4×4 см^2 (поверхностная плотность слоя $\geqslant 70$ мг см$^{-2}$ определялась взвешиванием).

Для исследования зависимости от толщины слоя и размеров зерна образцы изготовлялись как насыпкой, так и осаждением из спирта. В последнем случае получающийся градиент крупности по толщине слоя учи-

тывался измерениями с обеих сторон образца. Образец помещали непосредственно на окно фотоумножителя (без оптического контакта), так что его смена не представляла затруднений. На расстоянии 1,5 см над образцом помещался нейтронный источник типа RaBe, имеющий сплошной спектр нейтронов. Металлический кожух, в котором помещался светосостав с фотоумножителем и источником, был окружен слоем парафина толщиной 5 см для замедления нейтронов. Такое расположение обеспечивало наибольшую эффективность регистрации, но при этом через светосостав проходил поток сплошного спектра нейтронов, хотя и с явным преимуществом тепловых. Так как установка «Б» имеет постоянный порог запирания, то отсечка импульсов, обусловленных другими причинами (α-фон, темновой ток и т. д.) от импульсов, вызванных реакцией (n, α), осуществлялась изменением напряжения на фотоумножителе. Отдельным исследованием на установке «Д» (линейный усилитель с пересчетной схемой) было установлено, что изменение напряжения на фотоумножителе при постоянном смещении соответствует изменению сеточного смещения при постоянном напряжении на фотоумножителе. Применявшийся в этом случае нейтронный источник не содержал γ-лучей. Чувствительность к γ-лучам определялась при помощи препарата радия, располагаемого на расстоянии, соответствующем заданному (в μr $сек^{-1}$) фону (по расчету). Учет импульсов от быстрых нейтронов производился на той же установке, но без парафина. Относительная яркость α-радиолюминесценции (B_p) при возбуждении α-частицами полония измерялась при помощи фотоэлемента с усилителем постоянного тока. Поверхностная плотность слоя ($\geqslant$15 мг $см^{-2}$) обеспечивала полное поглощение α-частиц.

В литературе [2—8] описано два способа изготовления светосоставов для регистрации нейтронов на основе сернистого цинка с добавкой соединений бора. Это — метод механической смеси обоих компонентов [2—6] и метод их спекания [7, 8].

Мы изготовляли светосоставы тремя способами: 1) методом совместной прокалки светосостава и соединения бора, 2) методом добавок соединений бора к готовому светосоставу, 3) методом спекания, при котором готовый светосостав вводился в расплав соединения бора путем нагревания механической смеси до температуры плавления.

В первом методе соединение бора добавлялось в исходную шихту светосостава и совместно с ней проходило все обычные стадии изготовления светосостава: сушку шихты, ее прокалку и очистку от обгоревшей корки. Затем полученный светосостав растирался и путем просеивания светосостава через шелковые сита № 28, 38, 58 и отмучивания из него выделялись различные по крупности фракции.

Методом совместной прокалки изготовлялись ZnS-Zn, ZnS-Ag и ZnS-Cu-светосоставы с хлоридами и фторидами Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba в качестве плавней и с разным содержанием борной кислоты. Бура и борный ангидрид по ориентировочным опытам дают худшие результаты. На рис. 1 для ZnS-Ag, Na приведены зависимости η_n и B_p от содержания борной кислоты, выраженного в процентах к содержанию сернистого цинка. Кривые характерны для светосоставов, приготовленных любым методом. С увеличением количества борной кислоты B_p падает во всех случаях, так как растет неактивное поглощение энергии α-частиц борной кислотой, а также рассеяние света с последующим его повторным поглощением. Величина η_n имеет более или менее размытый максимум, так как увеличение числа сцинтилляций сопровождается уменьшением их величины.

Эффективность счета нейтронов светосоставом, изготовленным методом совместной прокалки, существенно зависит от строения кристаллов борной кислоты, связанного с ее термической обработкой, как видно на рис. 2, показывающем зависимость η_n от температуры сушки шихты светосостава перед прокалкой t_c при разной (70°, 100°, 130° и 150°) температуре предварительной сушки борной кислоты после ее кристаллизации. Максимум

падает во всех случаях на 100°; при более высокой температуре ортоборная кислота переходит в метаборную кислоту. Ниже, как показал кристаллооптический анализ на поляризационном микроскопе, ортоборная кислота существует в двух кристаллических модификациях: при температуре сушки $\leqslant 70°$ кристаллы имеют вид шестиугольных анизотропных чешуек моноклинной сингонии с $n_1 = 1{,}471$ и $n_2 < 1{,}471$. При увеличении температуры сушки до $\leqslant 105°$ чешуйки постепенно покрываются по всей

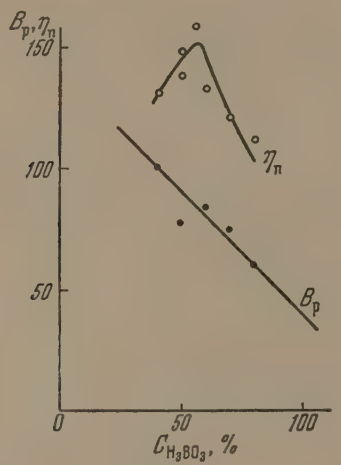


Рис. 1

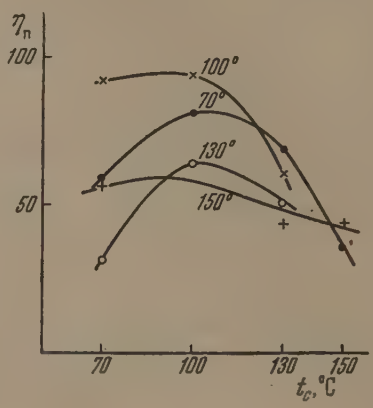


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости эффективности счета нейтронов η_n и яркости α-радиолюминесценции B_p от содержания борной кислоты (в % к содержанию ZnS)

Рис. 2. Зависимость эффективности счета нейтронов η_n от температуры сушки шихты светосостава при разной температуре предварительной сушки борной кислоты

поверхности очень мелкозернистым образованием. При $t > 110°$ (метаборная кислота) в этой массе образуются отдельные призматические кристаллы с $n_1 = 1{,}471$ и $n_2 \gg 1{,}471$. Методом совместной прокалки при температуре сушки шихты 100° для ZnS-Ag-светосостава с 55% H_3BO_3 получена наибольшая относительная эффективность счета медленных нейтронов,

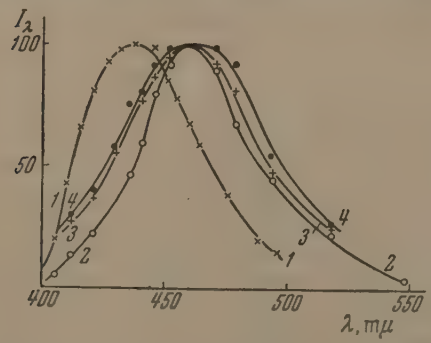


Рис. 3. Интенсивность фотолюминесценции светосоставов: *1* — ZnS-Ag-светосостав + + 60 % H_3BO_3, *2* — ZnS-Zn-светосостав, *3* — ZnS-Zn-светосостав + 40 % H_3BO_3, *4* — ZnS-Zn-светосостав + 80 % H_3BO_3

принятая за единицу. При γ-фоне, создаваемом препаратом радия и равном 300 μr $сек^{-1}$, эффективность падает в 4 раза. Быстрые нейтроны нашим светосоставом практически не регистрируются (1% от общего числа).

Положение спектра почти не зависит от плавня и определяется активатором. Максимум лежит около 440 $m\mu$ для ZnS-Ag (кривая *1* на рис. 3) и 460 $m\mu$ для ZnS-Zn (кривые *2—4* рис. 3). С увеличением содержания борной кислоты спектр сдвигается в красную сторону и расширяется, как видно из кривых *2—4*, принадлежащих изготовленным методом спекания ZnS-Zn-фосфорам соответственно без борной кислоты и с 40 и 80% борной кислоты.

В механических смесях светосоставы ZnS-Zn и ZnS-Ag испытывались с добавкой буры, борного ангидрида или борной кислоты при изменении содержания бора в пределах 2÷7,5%. Размеры зерен светосостава и борсодержащего вещества варьировали от $\leqslant 7$ до 300 μ. Эффективность счета нейтронов при поверхностной плотности слоя 70 мг см$^{-2}$ составила 1/5 от максимально достигнутой нами методом совместной прокалки.

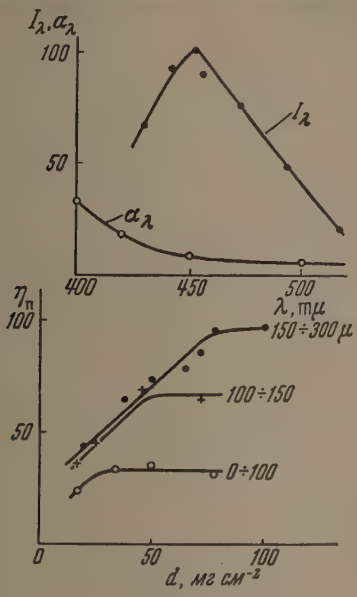


Рис. 4

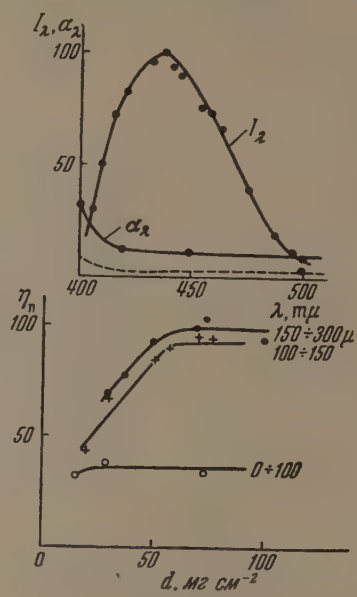


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость эффективности счета нейтронов η_n светосоставом ZnS-Zn от поверхностной плотности слоя d при разной крупности (Ø) зерна светосостава и спектры фотолюминесценции I_λ и поглощения α_λ того же светосостава

Рис. 5. То же, что на рис. 4, но для светосостава ZnS-Ag

Методом спекания были испытаны ZnS-Zn и ZnS-Ag-светосоставы, сплавлявшиеся с борной кислотой около температуры ее плавления (600—630°). Спекание с ZnS-Ag дает худшие результаты, чем с ZnS-Zn. При отношении ZnS-Zn к H_3BO_3, равном 2 : 1, эффективность счета нейтронов в 4 раза больше, чем для механических смесей, и равна 0,8 от максимальной, полученной методом совместной прокалки.

Эффективность света нейтронов сильно зависит от поверхностной плотности слоя d и размера зерна; η_n возрастает до определенной величины $d_{опт}$, зависящей от размера зерна, после чего остается постоянной или медленно спадает. Это следует из кривых в нижней части рис. 4—6, изображающих зависимость η_n от поверхностной плотности слоя светосоставов ZnS-Zn, -Ag,-Cu, выраженной в мг см$^{-2}$, для разной, указанной на кривых, крупности зерна. Оптимальная поверхностная плотность увеличивается с размером зерна и соответствует слою толщиной в 2—3 зерна, независимо от его величины. Свет возникающих в этом слое сцинтилляций достигает ФЭУ и регистрируется.

Спектры поглощения и излучения наших светосоставов перекрываются, как видно из сплошных кривых в верхней части рис. 4—6, где по оси ординат отложены интенсивности излучения I_λ и поглощения α_λ. Чем больше перекрытие спектров, тем меньше прозрачность слоя светосостава и меньше $d_{опт}$, и тем соответственно меньший выигрыш получается от увеличения зерна, если размер делается $\geqslant d_{опт}$, так что увеличение размера зерна >300 μ оказалось нецелесообразным. Наличие пологого максимума

для ZnS-Cu-фосфо́ра связано с уменьшением (при увеличении поверхностной плотности слоя) плотности потока нейтронов, доходящего до заднего края оптимального слоя.

В качестве иммерсионного вещества мы применили бесцветный, прозрачный винилитовый лак с коэффициентом преломления всего 1,47, так как высокий коэффициент преломления сернистого цинка ($n = 2{,}35$) не позволяет подобрать хорошую иммерсию. Вместо увеличения η_n введение в лак иммерсии уменьшает ее в 2—3 раза и тем сильнее, чем меньше величина зерна. По-видимому, улучшая оптическую прозрачность среды, лак неактивно поглощает энергию α-частиц, пролетающих между зернами светосостава, и, таким образом, снижает количество и интенсивность возникающих сцинтилляций. Применение металлического алюминия и окиси магния на стекле в качестве подложки для намазок с лаком и для сухих порошков не оказывало влияния (в пределах 10%) при поверхностной плотности слоя $\geqslant 80$ мг см$^{-2}$. Для более тонких слоев алюминиевая подложка на 10—20% лучше, чем подложка из MgO, вероятно, в силу ее более направленного отражения.

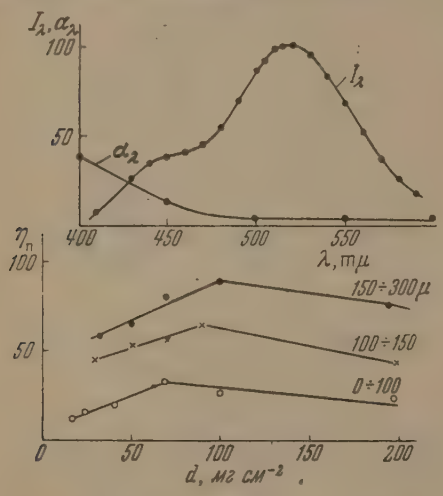


Рис. 6. То же, что на рис. 4, но для светосостава ZnS-Cu

В качестве полых тел были испытаны: полусфера, конус, цилиндр и шар. Их применение увеличивает абсолютный счет нейтронов при данной величине фотокатода ФЭУ благодаря использованию сцинтилляций с большей поверхности полого тела. Увеличение счета не равно отношению площадей полого тела и плоского диска, равного его выходному отверстию, а меньше, так как интенсивность сцинтилляции уменьшается вследствие многократных отражений и поглощений света от стенок полого тела вплоть до фона установки. Наибольшее увеличение счета нейтронов дают шар и цилиндр, конус и полусфера меньше. Полезное использование света сцинтилляций больше для цилиндра, чем для шара, так как шар ф 7 см и с диаметром выходного отверстия 3 см увеличивает счет в 10 раз при увеличении площади поверхности шара относительно диска в 22 раза, в то время как цилиндр высотой 9,5 см и диаметром основания 4,0 см, т. е. при десятикратном отношении площадей диска и цилиндра, увеличивает счет в 8 раз. Это преимущество и практически более удобная форма заставляют отдать предпочтение цилиндрической форме экрана перед сферической.

Наши светосоставы немного гигроскопичны, и эффективность счета снижается на 30—70% (в зависимости от плавня) после нахождения в течение 5 суток в атмосфере насыщенного водяного пара при комнатной температуре. Уменьшение η_n связано с увеличением поглощения света люминесценции, как видно из рис. 5, где сплошной линией нанесено поглощение светосостава, абсорбировавшего воду, а пунктиром — свежеприготовленного. Мы защитили наши экраны от проникновения влаги слоем лака, после чего они работали в течение 2 лет без уменьшения эффективности счета.

Практически удобно изготовлять экраны двух типов, изображенных на рис. 7 в виде крупнозернистого (ф100÷300 μ) слоя светосостава с поверхностной плотностью 80 мг см$^{-2}$, зажатого между стеклянным окном (ф 4,0 см), и алюминиевой подложкой, и в виде алюминиевого цилиндра высотой 9,5 см, ф 4,0 см, покрытого изнутри таким же слоем светосостава на винилитовом лаке и закрытого стеклянным окном. Оба экрана надеваются прямо на окно ФЭУ.

Коэффициент счета нейтронов плоского экрана оценен в несколько процентов ($\sim 5\%$), а эффективность счета цилиндрического экрана по сравнению с плоским — в 3 раза больше. Коэффициенты счета нейтронов плоскими экранами, приводимые другими авторами [6, 2, 4], колеблются в пределах $1 \div 6\%$. Воспроизводимость эффективности счета светосостава $\pm 4\%$, плоского экрана $\pm 2\%$, цилиндрического $\pm 6\%$.

В заключение рассмотрим вопрос о максимально возможной эффективности счета плоского экрана. Борная кислота не входит в решетку сернистого цинка, так как ее можно отмыть водой из светосостава. Таким образом, зерна светосостава представляют собой конгломераты прозрачных для видимого света зерен сернистого цинка, окруженных слоем борного ангидрида, так как под микроскопом зерна совершенно белые, т. е. сильно рассеивающие свет (поглощение изменяется мало при введении борной кислоты). При этом наличие зависимости эффективности от величины зерна указывает, что внутри находятся прозрачные зерна, а не мелкодисперсная среда вроде молочного стекла, для которой такая зависимость отсутствует. α-Частицы возникают в борном ангидриде и люминесценцию вызывают лишь те из них, энергия которых поглощается в сернистом цинке. При оптимальном соотношении на одну молекулу ZnS приходится одна молекула B_2O_3.

Рис. 7. Общий вид экранов для регистрации медленных нейтронов: слева — цилиндрический (светосоставом покрыта внутренняя поверхность цилиндра), справа — плоский

При этом наибольшая вероятность возбуждения люминесценции равна 0,5 так как для α-частицы равновероятно попадание как в ZnS, так и в B_2O_3. Практически наблюдаемое при введении борной кислоты в светосостав падение B_p в 2,5 раза по сравнению со светосоставом, ее не содержащим, позволяет считать эту вероятность равной 0,4. Содержание бора в окончательном светосоставе, как показал анализ, равно 7,2%. Теоретический выход ядерной реакции B^{10} (n, α), т. е. доля падающих нейтронов, поглощенных с образованием α-частиц в слое с поверхностной плотностью 80 мг $см^{-2}$, содержащем 7,2% бора, равен 21,5%. Отсюда эффективность счета равна $21{,}5 \cdot 0{,}4 = 8{,}6\% \approx 9{,}0$.

При использовании зерен $\phi 100 \div 300$ μ мы снижаем максимально достижимую эффективность на 20%. Кроме того, мы запираем какое-то число импульсов. Поэтому мы считаем, что полученная нами эффективность счета $\sim 5\%$ практически является максимально возможной в светосоставах данного типа.

Выводы

1. Из трех испытанных нами методов изготовления светосостава для регистрации медленных нейтронов на основе сернистого цинка с добавкой бора — метода совместной прокалки, метода механической смеси и метода спекания — наилучший результат дает первый метод.

2. Эффективность счета нейтронов возрастает с увеличением толщины слоя и размера зерна светосостава до оптимума, соответствующего слою толщиной в 2—3 зерна.

3. Введение светосостава в лак уменьшает эффективность счета нейтронов в 2—3 раза.

4. Счет нейтронов экранами, изготовленными в виде полого тела (шар, цилиндр), покрытого изнутри слоем светосостава, в 8—10 раз больше счета нейтронов плоским покрытием.

5. Светосостав гигроскопичен и поэтому требует защиты от влаги.

6. Рекомендуется два типа экрана: плоский из порошка светосостава и цилиндрический, покрытый слоем светосостава на лаке. Эффективность счета нейтронов цилиндрическим экраном в три раза больше, чем плоского. Коэффициент счета нейтронов плоским экраном оценен в несколько процентов (~5%), что близко к теоретически возможному.

Цитированная литература

1. Севченко А. Н., Изв. АН СССР, Серия физич., 9, 535 (1945).
2. Gatti E., Germagnoli E., Persano A., Zimmer E., Nuovo Cimento, 9, 1012 (1952); 10, *3*, Suppl., 322 (1953).
3. Kahan T., Debiesse J., Champeix R., Bizot, Sun K., Shoupp W., J. Phys. et Rad., 9, 25 (1948).
4. Koontz P., Keepin G., Ashley J., Rev. Sci. Inst., 26, 352 (1955).
5. Sun K., Shoupp W., Rev. Sci. Inst., 21, 395 (1950).
6. Alburger D., Rev. Sci. Inst., 23, 769 (1952).
7. Palevsky C., Muether H., Stolovy A., Phys. Rev., 93, 920 (1954).
8. Schenck J., Nucleonics, 10, 54 (1952).

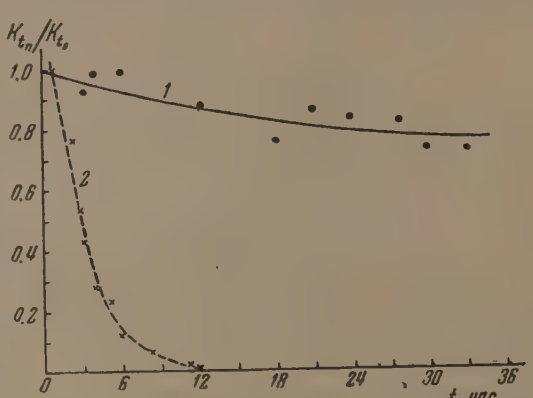
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Л. М. БЕЛЯЕВ, В. П. ПАНОВА, В. А. ПЕРЛЬШТЕЙН, В. В. ЧАДАЕВА
и И. Н. ЦИГЛЕР

О ВЫРАЩИВАНИИ МЕТОДОМ КИРОПУЛОСА СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Зависимость выхода люминесценции в щелочно-галоидных кристаллах от концентрации активатора (особенно резкая в области малых концентраций) и неравномерность распределения активатора по кристаллу приводят к тому, что кристаллы этих соединений становятся непригодными для спектрометрии ядерных излучений. Причины неоднородности распределения активатора кроются как в особенностях физико-химических характеристик компонентов, из которых выращиваются кристаллы, так и в особенностях процесса выращивания. При выращивании кристаллов методом Киропулоса в процессе роста происходит улетучивание активатора за счет более высокой упругости его паров и его более низкой температуры плавления. При выращивании кристаллов методом Обреимова — Шубникова в процессе роста происходит самоочистка вещества, и активатор оттесняется в верхнюю часть кристалла. Следовательно, оба метода не дают возможности получать кристаллы с равномерным распределением активатора.



Зависимость концентрации активатора в расплаве от времени пребывания в печи: *1* — в герметизованной печи, *2* — в открытой печи

Однако если повысить концентрацию активатора в кристалле до $4—5 \cdot 10^{-4}$ моль TlJ на моль NaJ, то зависимость светового выхода от концентрации активатора становится практически незаметной. Для того чтобы получить такую концентрацию активатора в кристалле при выращивании методом Киропулоса, приходится вводить в шихту до 3% активатора, что сильно затрудняет рост, особенно в начальной стадии. Естественным является принятие мер к уменьшению потерь активатора за счет испарения. С этой целью нами была сконструирована герметизованная печь. В крышке печи имеется окно, через которое можно вести наблюдение за ростом кристалла, не нарушая герметичности. Определение потерь активатора в такой печи было произведено при помощи радиоактивного таллия. На рисунке показано, как изменяется с временем концентрация активатора в тигле с расплавом в герметизованной печи. На этом же рисунке пунктиром нанесена для сравнения кривая изменения концентрации активатора в тигле с расплавом в обычной, открытой печи. Из этих графиков видно, что из открытого тигля за 12—15 час испаряется почти весь активатор, а в герметизованной печи за 32 час концентрация активатора в расплаве уменьшилась на 20%. С учетом этого нами была рассчитана шихта с такой

добавкой активатора, при которой неравномерность его распределения не нарушает спектрометричности кристалла.

Герметизация печного пространства позволила исключить контакт расплава с атмосферной влагой и тем самым предотвратить образование в нем щелочей, являющихся причиной появления мутных областей в кристалле. Уменьшение потерь активатора позволило получить кристаллы йодистого натрия больших размеров.

Из выращенных кристаллов были изготовлены сцинтилляторы и произведено их испытание.

Кристаллы ф 55÷80 мм и высотой 35÷45 мм при возбуждении их препаратом Cs^{137} с фотоумножителем ФЭУ-24 дали амплитудное разрешение 8,5—11%.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. Н. ПИСАРЕВСКИЙ и Е. Д. ТЕТЕРИН

О ПРИМЕНЕНИИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ФОСФОРОВ ДЛЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО СЧЕТА

(*Краткое содержание доклада*)

Исследованные нами кристаллы NaJ-Tl отечественного производства (Институт кристаллографии, ВИМС, Харьковский завод химреактивов) имеют удовлетворительные спектрометрические свойства и дают разрешение для γ-линии Cs^{137} (660 keV) не хуже 12%, а для лучших кристаллов — 8%. Для CsJ - Tl получено разрешение 10—11%. Время высвечивания CsJ-Tl 1,2—1,5 мксек. При длительном хранении и под действием радиоактивных излучений кристаллы краснеют. При этом время высвечивания увеличивается до ~ 2,5 мксек.

С целью поисков эффективных кристаллов для регистрации нейтронов (как медленных, так и быстрых) нами были проведены в этом направлении некоторые предварительные исследования. В лаборатории Н. И. Биспен по нашей просьбе были выращены кристаллы LiF с различными активаторами (Tl, Ti, Sn, Eu, Mn и др.). К сожалению, в эти кристаллы примеси вводятся очень плохо. Из целого ряда опробованных активаторов в сколько-нибудь значительных количествах удавалось ввести только Ti и Sn. При введении титана вспышка составляла ~1/30 от вспышки кристалла NaJ-Tl (при облучении γ-лучами одной и той же энергии). При введении Sn вспышка была в 2—2,5 раза больше, нежели в предыдущем случае. В обоих этих случаях времена высвечивания были короче 2 мксек. Очевидно, что в обоих рассмотренных случаях количество активатора было не оптимальным. Эти работы будут продолжены.

И. В. Степанов предоставил нам выращенные им кристаллы BaF_2 (без активатора). Эти кристаллы представляют интерес с точки зрения регистрации быстрых нейтронов. По предварительным измерениям, величина вспышки в BaF_2 составляет 12—15% от вспышки в NaJ-Tl. Этот результат является довольно обнадеживающим, и работа в этом направлении будет продолжена. Нами были также испытаны кристаллы CaF_2-Eu, CaF_2-Ce, CaF_2-Gd. Первые два кристалла давали вспышку ~8—10% от NaJ-Tl, а третий давал значительно меньшую вспышку. Времена высвечивания как BaF_2, так и активированного флуорита были короче одной микросекунды. По-видимому, дальнейшие тщательные исследования рассмотренных фосфоров дадут возможность получить эффективные детекторы нейтронов.

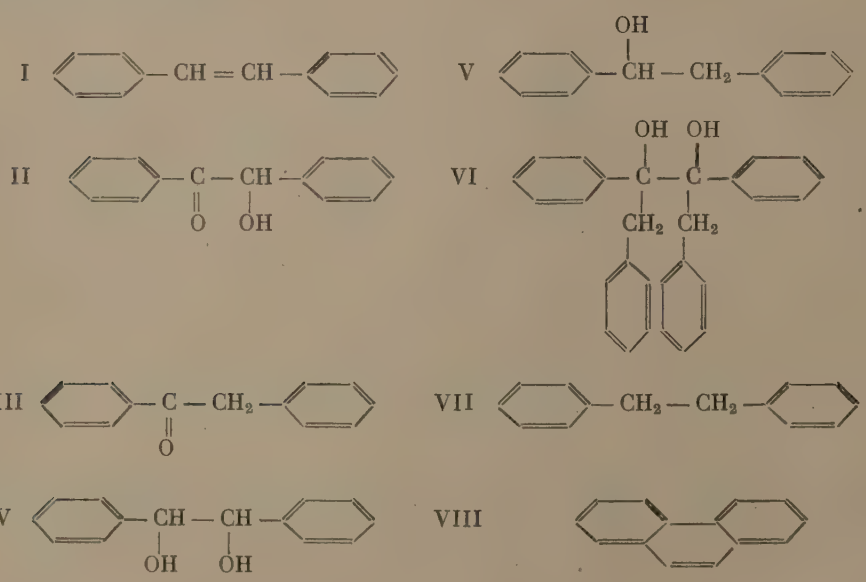
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. П. КИЛИМОВ и Н. П. ШИМАНСКАЯ

ТУШЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СТИЛЬБЕНА ПОСТОРОННИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Транс-стильбен (I), получивший в последнее время значение как люминесцентный материал, может содержать ряд примесей, возникающих в процессе синтеза. К числу таких спутников стильбена прежде всего следует отнести: бензоин (II), дезоксибензоин (III), гидробензоин (IV), фенилбензилкарбинол (V), 1,2-дибензилпинакон (VI), 1,2-дифенилэтан (VII), наконец фенантрен (VIII):



Влияние перечисленных веществ на люминесценцию стильбена в твердом состоянии не изучено, хотя для установления необходимой степени очистки этот вопрос представляет значительный интерес.

В настоящей работе была изучена зависимость относительного выхода фотолюминесценции порошков стильбена от концентрации примеси. Исследовалось влияние примеси веществ II, III, IV, VI, VII и VIII.

Влияние фенилбензилкарбинола (V) на люминесценцию стильбена не изучалось, так как он мало устойчив и при нагревании очень легко превращается в стильбен. Все использованные вещества были очищены 3—4-кратной кристаллизацией, причем после последней перекристаллизации температура плавления вещества не повышалась. Стильбен, применявшийся для изготовления образцов, был очищен хроматографическим способом.

Методика измерений сводилась к следующему: навеска стильбена вместе с навеской исследуемой примеси расплавлялась в пробирке, тщательно встряхивалась, а затем быстро охлаждалась.

Полученный образец истирался и просеивался на ситах. Предварительными исследованиями было установлено, что оптимальный размер зерен

образца —0,1 мм. Применение малых размеров зерен снижает реабсорбционное искажение люминесценции [1—2].

Для возбуждения свечения образцы облучались ртутной лампой, причем выделялась линия 3650 Å *.

Интенсивность люминесценции образца стильбена, содержащего определенное количество добавки, сравнивалась на универсальном фотометре УФ-1 с интенсивностью свечения образца, полученного расплавлением, растиранием и отсевом чистого стильбена. Так как сравнивались интенсивности свечения в области максимума спектра люминесценции стильбена, то

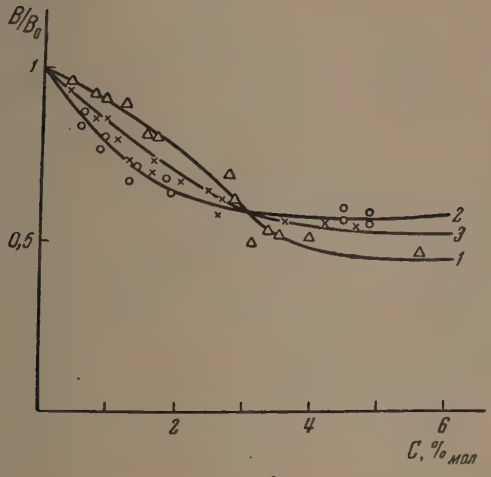


Рис. 1

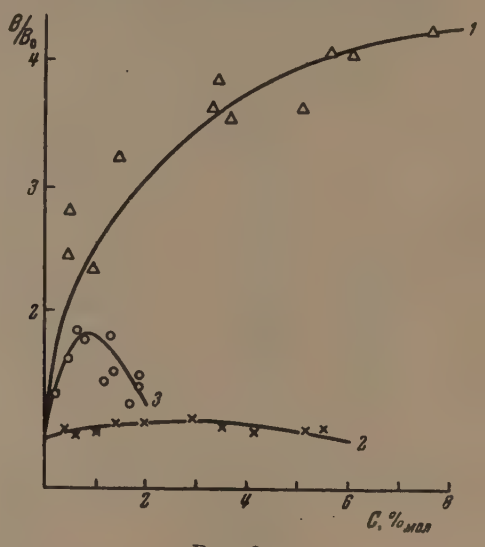


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительного квантового выхода фотолюминесценции стильбена от концентрации примеси: *1* — бензоина, *2* — гидробензоина, *3* — дезоксибензоина

Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для примеси: *1* — фенантрена, *2*—1,2-дифенилэтана, *3* —1,2-дибензилпинакона

полученное отношение интенсивностей было равно отношению квантовых выходов образцов чистого и загрязненного примесью стильбена (B_0 и B).

Зависимости относительного квантового выхода B/B_0 образцов стильбена с примесями от концентрации примеси (C) приведены на рис. 1 и 2. Как видно из рассмотрения полученных кривых, бензоин, гидробензоин и дезоксибензоин уже при малых концентрациях обнаруживают довольно существенное тушащее действие на люминесценцию стильбена. В пределах концентрации до 3 $\%_{мол}$ примеси, тушение сильно зависит от концентрации тушителя; при больших концентрациях дальнейшего усиления тушения не наблюдается.

Совсем иным оказалось влияние трех других изученных нами добавок. Из рис. 2 видно, что 1,2-дифенилэтан, 1,2-дибензилпинакон и фенантрен усиливают яркость люминесценции образцов. Для фенантрена наблюдается непрерывное возрастание (правда, постепенно замедляющееся) интенсивности вплоть до концентрации в 9—10 $\%_{мол}$.

1,2-дифенилэтан и 1,2-дибензилпинакон по мере роста концентрации в начале кривой дают большую яркость люминесценции. Однако довольно скоро, по достижении концентрации в 3 или даже 1 $\%_{мол}$ добавки, начинается значительное тушение. Этот эффект, вероятно, связан с концентрационным самотушением добавки, растворенной в стильбене.

С целью выяснения природы влияния примесей на фотолюминесценцию

* Применялся ультрафиолетовый осветитель УО-1.

стильбена нами были сняты спектры люминесценции чистого стильбена, фенантрена и 1,2-дифенилэтана, а также спектры свечения образцов стильбена, содержащих добавки веществ II, III, IV, VI, VII и VIII. Съемка спектров производилась на установке, состоявшей из источника возбуждения (в качестве которого применялась ртутная лампа ПРК-4), держателя образца, расположенного на оптической оси спектрографа и стеклянного спектрографа фирмы Цейсс. Применялась обычная схема расположения аппаратуры [5]. В качестве источника сравнения использовалась калиброванная лампа накаливания.

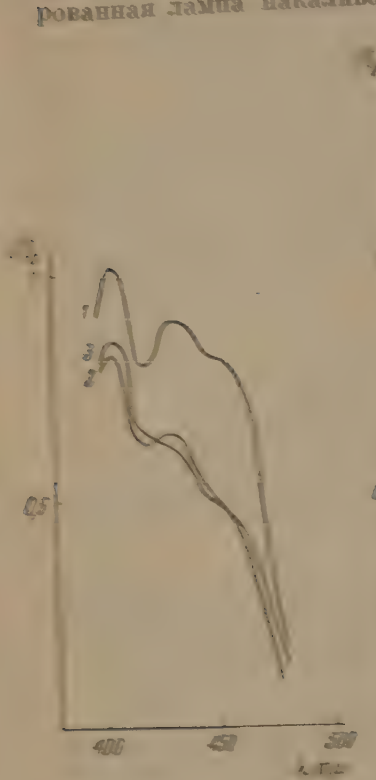


Рис. 3

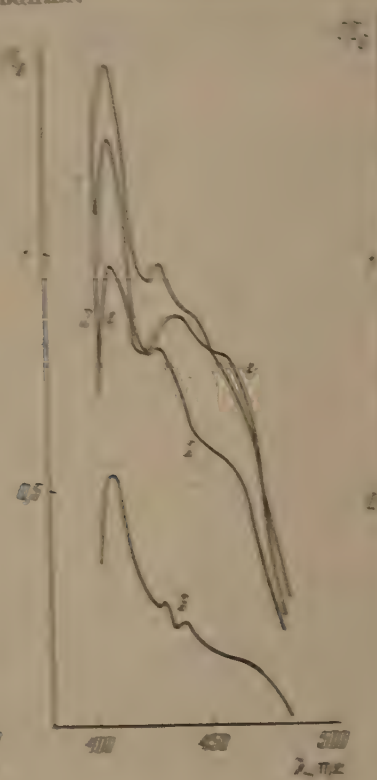


Рис. 4

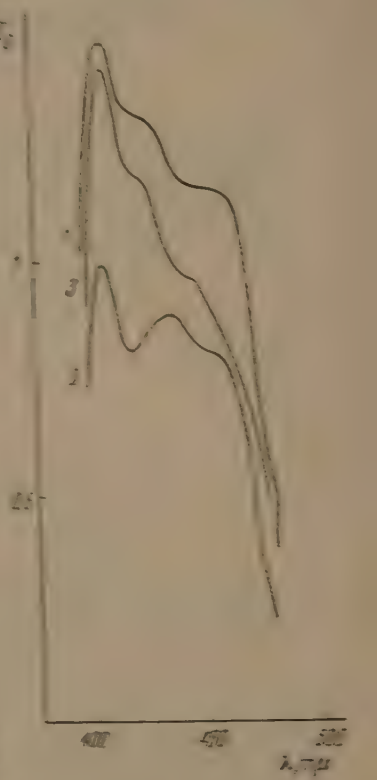


Рис. 5

Рис. 3. Спектры люминесценции стильбена и смесей его с гидробензоином и бензилом: 1 — стильбена, 2 — стильбена + 0,00[illegible]% гидробензоина, 3 — стильбена + 0,0[illegible]% бензила

Рис. 4. Спектры люминесценции стильбена, фенантрена и смесей стильбена с 1,2-дифенилэтаном: 1 — стильбена, 2 — 1,2-дифенилэтана, 3 — стильбена + 0,00[illegible]% 1,2-дифенилэтана, 4 — стильбена + 0,0[illegible]% 1,2-дифенилэтана

Рис. 5. Спектры люминесценции стильбена и смесей стильбена с 1,2-дибензоилэтиленом: 1 — стильбена, 2 — стильбена + 0,00[illegible]% 1,2-дибензоилэтилена, 3 — стильбена + 0,00[illegible]% 1,2-дибензоилэтилена

Спектрограммы обрабатывались на микрофотометре МФ-4. Полученные спектры приведены на рис. 3—5. Как видно из рассмотрения характера спектра и положения максимумов в нем, в случае смесей стильбена с бензилом и гидробензоином (рис. 3) форма спектральной кривой не отличается от спектра чистого стильбена, наблюдаемые максимумы совпадают с ними по положению. Следовательно, в данном случае имеет место обычное тушение стильбена, наблюдаемое за счет тушащего действия добавки.

В случае 1,2-дифенилэтана (рис. 4) и 1,2-дибензоилэтилена (рис. 5) положение главного максимума (405 mμ) также совпадает с положением максимума стильбена. Полученные результаты не позволяют сделать что-либо заключение о характере усиления яркости свечения этих смесей, по-

молекулу нет оснований для предположений о переносе энергии возбуждения к добавке.

Спектры люминесценции образцов стильбена с добавкой дезоксибензоина (рис. 6) имеют очень отчетливый максимум при [illegible] мμ, отсутствующий в спектре стильбена. Форма спектральной кривой в этом случае позволяет сделать заключение о возможности переноса энергии возбуждения от молекул стильбена к молекулам дезоксибензоина. Однако перенос энергии к добавке в этой системе при исследованных концентрациях происходит не полностью; на это указывает наличие главного максимума стильбена при [illegible] мμ, а также слабо выраженных максимумов стильбена при [illegible] и [illegible] мμ.

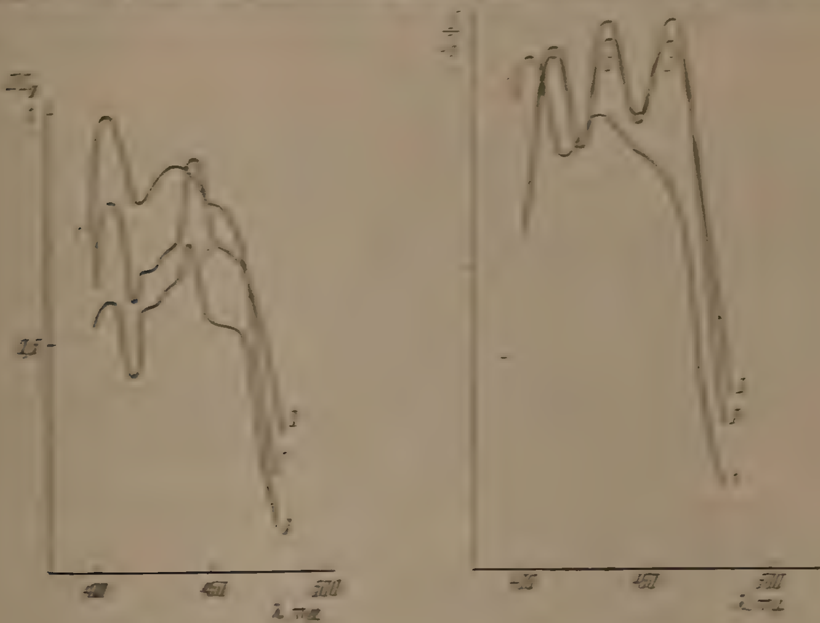


Рис. 6. Рис. 7.

Рис. 6. Спектры люминесценции стильбена и смесей стильбена с дезоксибензоином: 1 — стильбен, 2 — стильбен + [illegible] %$_{мол}$ дезоксибензоина, 3 — стильбен + [illegible] %$_{мол}$ дезоксибензоина

Рис. 7. Спектры люминесценции: *1* — стильбена, *2* — фенантрена, *3* — смеси стильбена + 0,005 %$_{мол}$ фенантрена

Можно считать, что энергия возбуждения частично высвечивается молекулами стильбена, а частично переносится к молекулам добавки. По-видимому, квантовый выход люминесценции дезоксибензоина весьма мал, и энергия, излучаемая молекулами дезоксибензоина в виде свечения, составляет небольшую долю всей переносимой к нему от молекул стильбена энергии возбуждения. В связи с этим и наблюдается общее снижение интенсивности свечения стильбена при введении добавки дезоксибензоина.

Очень характерные результаты получены для смесей стильбена с фенантреном. Спектр люминесценции фенантрена, представленный на рис. 7, имеет три отчетливо выраженных максимума при [illegible], [illegible] и [illegible] мμ. В целом весь спектр смещен по сравнению со спектром свечения стильбена в длинноволновую сторону, а длинноволновые максимумы имеют значительно большую интенсивность, чем соответствующие участки спектра стильбена.

Спектр свечения смесей стильбена с фенантреном полностью повторяет спектр люминесценции фенантрена. Этот факт убедительно показывает, что уже при малых концентрациях фенантрена имеет место перенос всей энергии возбуждения от молекул стильбена к молекулам добавки. Резкое возрастание интенсивности свечения в таких системах обусловлено сенсибилизованной люминесценцией.

Существенное значение имеет также и лучшее совпадение спектра свечения фенантрена со спектральной чувствительностью глаза, вследствие чего при измерении свечения на универсальном фотометре в данном случае должны получаться завышенные результаты по сравнению с результатами объективных измерений спектрографическим или спектрофотометрическим методом.

Что касается механизма переноса энергии возбуждения в рассматриваемых случаях, то можно полагать, что главную роль здесь играет безызлучательный резонансный перенос энергии, подобно тому как это имеет место в смешанных кристаллах антрацена—нафтацена, нафталина—антрацена и др. [4, 5].

Выводы

1. Из шести исследованных примесей тушащее действие на фотолюминесценцию стильбена обнаружено у бензоина, дезоксибензоина и гидробензоина, т. е. у соединений, содержащих карбонильную или гидроксильную группы.

2. 1,2-Дифенилэтан, 1,2-дибензилпинакон и фенантрен, т. е. вещества, способные сами люминесцировать, усиливают свечение стильбена.

3. При больших концентрациях 1,2-дибензилпинакона и 1,2-дифенилэтана наблюдается тушение, более сильное в случае кислородсодержащего пинакона, чем в случае 1,2 -дифенилэтана.

4. Сравнение спектров люминесценции чистого стильбена и стильбена, содержащего примеси, позволяет сделать заключение о переносе энергии возбуждения от молекул стильбена к молекулам примеси в случае фенантрена и дезоксибензоина.

5. В случае добавки бензоина и гидробензоина изменений в спектрах свечения не обнаружено.

6. Изменения в спектрах свечения смесей стильбена с 1,2-дибензилпинаконом и 1,2-дифенилэтаном выражены нечетко и не дают оснований для суждения о процессах, обусловливающих усиление свечения в этих случаях.

Харьковский филиал
Всесоюзного научно-исследовательского института
химических реактивов

Цитированная литература

1. Birks J. B., Wright G. T., Proc. Phys. Soc., B 67, 657 (1954).
2. Иванов А. П., ЖЭТФ, 26, 275 (1954).
3. Левшин В. Л., Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. — Гос. изд-во технико-теоретич. лит., М.—Л., 1951.
4. Файдиш И. Я., Кучеров А. Н., Доповіді АН УРСР, 1, 57 (1956).
5. Wolf G. C., ZS., f. Physik, 145, 116 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. Я. КУЧЕРОВ и А. Н. ФАЙДЫШ

МИГРАЦИЯ И ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ АНТРАЦЕНА И НАФТАЛИНА

Введение

В ряде кристаллов ароматических соединений наблюдается эффективная передача энергии электронного возбуждения от основного вещества к определенным примесям [1—7]. Ряд особенностей в такой передаче энергии, а также расщепление полос поглощения в молекулярных кристаллах на несколько полос различной поляризации [8—10] указывают на то, что в рассматриваемых кристаллах существенное значение имеет безызлучательная миграция энергии электронного возбуждения (экситоны) в решетке кристалла. Несомненно, процесс миграции энергии имеет существенное значение и для сцинтилляционных процессов.

В нашей лаборатории была исследована при различных условиях передача энергии в кристаллах антрацена с примесью нафтацена и в кристаллах нафталина с примесью антрацена при фотовозбуждении.

Все исследуемые образцы получались путем сплавления чистых веществ под вакуумом. Для устранения фотоокислительной реакции образцы помещались в кюветы, из которых выкачивался воздух.

Измерения интенсивности люминесценции осуществлялись на фотоэлектрической установке с электрометрическим усилителем. В большинстве случаев исследования проводились в условиях полного поглощения и при одинаковых геометрических условиях, поэтому измеренные интенсивности люминесценции давали возможность определить относительные квантовые выходы.

Зависимость квантовых выходов люминесценции от концентрации

Введение нафтацена в кристалл антрацена и антрацена в кристалл нафталина приводит к сильному уменьшению квантового выхода основного вещества и усилению люминесценции примеси.

На рис. 1 приведена полученная нами при комнатной температуре зависимость квантовых выходов люминесценции кристаллов ($d \sim 0{,}5$ мм) и порошков (ϕ 1÷3 μ) пары антрацен — нафтацен от концентрации второго компонента при возбуждении линией 365 $m\mu$. Квантовый выход чистого антрацена условно принят за единицу. Общий ход концентрационных кривых, полученных нами для кристаллов толщиной 0,5 мм, сходен с кривыми Боуэна [3].

Квантовые выходы основного вещества и примеси становятся равными при концентрации нафтацена $2 \cdot 10^{-5}$ мольмоль$^{-1}$. Проведенный нами расчет показывает, что при указанной концентрации за счет поглощения нафтаценом люминесценции антрацена может быть передано не больше 1÷2% всей энергии возбуждения молекул антрацена. Следовательно, наблюдаемая эффективная передача энергии от антрацена к нафтацену практически полностью обусловлена миграцией экситонов в кристалле антрацена и их захватом молекулами нафтацена.

На рис. 2 представлены концентрационные кривые для пары нафталин — антрацен. Для этой пары равенство квантовых выходов основного вещества и примеси имеет место при концентрации антрацена $4{,}3 \cdot 10^{-5}$ моль моль$^{-1}$. В этой паре эффективность передачи энергии заметно меньше, чем в паре антрацен —нафтацен.

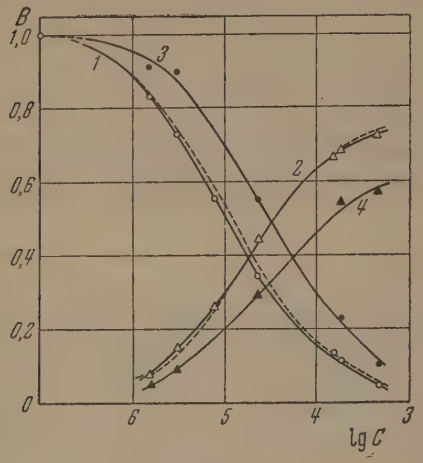


Рис. 1

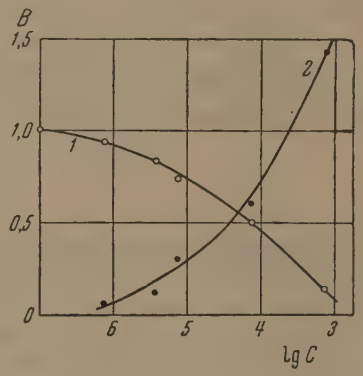


Рис 2

Рис. 1. Зависимость квантовых выходов люминесценции кристаллов (светлые точки) и порошков (черные точки) смесей антрацена с нафтаценом от концентрации второго компонента: *1* и *3* — антрацен *2* и *4* — нафтацен. Кристаллы толщиной ~0,5 мм, порошки с зерном Ø 1÷3 μ. Пунктир — теоретические кривые

Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для кристаллов нафталина с антраценом: *1*— нафталиновый компонент и *2*— антраценовый компонент

Влияние размеров кристаллов на эффективность передачи энергии

В работе [7] показано, что при переходе от кристаллов ($d \approx 0{,}5$ мм) к порошку эффективность передачи энергии от антрацена к нафтацену значительно уменьшается. Позднее в нашей лаборатории было исследовано при комнатной температуре и возбуждении линией 365 mμ изменение эффективности передачи энергии при переходе от толстых кристаллов к тонким пленкам. Эти исследования показали, что при концентрации нафтацена около $2 \cdot 10^{-4}$ моль моль$^{-1}$ уменьшение толщины кристаллов с 200 до 1 μ приводит к уменьшению отношения квантовых выходов нафтацена и антрацена ($B_н/B_а$) примерно в три раза, а при переходе от 1 μ к 0,2μ в 3—3,5 раза. Относительно медленное изменение $B_н/B_а$ при уменьшении толщины до 1μ и резкое падение после 1μ указывают на наличие двух различных причин, влияющих на эффективность передачи энергии.

Исследования [12—15] спектров люминесценции кристаллов антрацена показали, что реабсорбция антраценом собственной люминесценции очень значительна. По нашим измерениям, в кристаллах толщиной 0,5 мм нереабсорбируемая доля фотонов составляет только 0,27. При переходе от пленок толщиной 1,5 к 0,3 μ влияние реабсорбции незначительно.

Эти исследования дают основание считать, что уменьшение эффективности передачи энергии при переходе от толстых кристаллов ($d \approx 0{,}5$ мм) к пленкам толщиной порядка 1μ в основном обусловлено уменьшением реабсорбции. Роль реабсорбции заключается в том, что часть экситонов, которые высветились в молекулах основного вещества, снова восстанавливается в результате поглощения коротковолновых фотонов. Таким образом, реабсорбция приводит к увеличению эффективного времени жизни экситонов и соответственно к увеличению времени затухания люминесценции. Последнее подтверждается прямыми измерениями Биркса и Литтла [16] и Райта [14]. Передача энергии от основного вещества к примеси,

очевидно, будет тем эффективнее, чем больше эффективное время жизни экситонов.

Так как для пленок тоньше 1μ влияние реабсорбции незначительно, то ясно, что резкое падение $B_н/B_а$ при уменьшении толщины пленок после 1μ обусловлено другой причиной. Такой причиной, очевидно, является ограничение пробега экситонов. При уменьшении толщины пленок все большее и большее число экситонов будет попадать на переднюю и заднюю поверхность, где они преимущественно будут высвечиваться в молекулах основного вещества. Вследствие этого уменьшение толщины пленки приводит к уменьшению отношения квантовых выходов $B_н/B_а$.

Зависимость $B_н/B_а$ от коэффициента поглощения возбуждающего света

При увеличении коэффициента поглощения возбуждающего света глубина образования экситонов будет уменьшаться и, следовательно, будет увеличиваться вероятность выхода экситонов на поверхность кристалла. Так как экситоны, попавшие на поверхность, в основном высвечиваются в молекулах основного вещества, то увеличение коэффициента поглощения возбуждающего света должно привести к увеличению квантового выхода основного вещества и соответственно к уменьшению квантового выхода примеси. Этот эффект действительно был нами обнаружен.

Исследования зависимости квантовых выходов толстых кристаллов от коэффициента поглощения были проведены при возбуждении ртутными линиями 365, 313 и 405 mμ. Результаты измерений проведены в табл. 1, где $B_а$ — квантовый выход антрацена при концентрации нафтацена $C_{н_1} = 2{,}3 \cdot 10^{-5}$ моль моль$^{-1}$, $B_{н_1}$ и $B_{н_2}$ — квантовые выходы нафтацена при его концентрациях $C_{н_1} = 2{,}3 \cdot 10^{-5}$ и $C_{н_2} = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ моль моль$^{-1}$.

Таблица 1

Квантовые выходы антрацена и нафтацена при возбуждении разными линиями

Коэффициент поглощения, см$^{-1}$	Квантовые выходы					
	измеренные			вычисленные		
	$B_а$	$B_{н_1}$	$B_{н_2}$	$B_а$	$B_{н_1}$	$B_{н_2}$
$K_{365} = 3{,}1 \cdot 10^4$	0,34	0,44	0,68	0,375	0,44	0,68
$K_{313} = 0{,}73 \cdot 10^4$	0,325	0,49	0,72	0,345	0,52	0,73
$K_{405} = 0{,}43 \cdot 10^4$	0,31	0,51	0,77	0,34	0,53	0,74

Аналогичный в принципе эффект наблюдался Райтом [17], установившим, что при наличии на поверхности кристалла антрацена тушащего вещества квантовый выход люминесценции чистого кристалла антрацена падает при увеличении коэффициента поглощения возбуждающего света.

Влияние второй примеси на эффективность передачи энергии

Дефекты в решетке кристаллов должны сокращать средний пробег экситонов. Поэтому введение в кристалл второй примеси должно привести к уменьшению эффективного времени жизни экситонов и к уменьшению эффективности передачи энергии от основного вещества к первой активной примеси. Мы исследовали передачу энергии в кристалле антрацена к нафтацену при добавлении второй примеси — нафталина. В исследуемой нами спектральной области нафталин не поглощает.

Результаты измерений $B_н/B_а$ для различных концентраций нафталина в толстых кристаллах при комнатной температуре приведены в табл. 2.

Раздробление кристаллов в порошок и снижение температуры приводит к заметному уменьшению влияния второй примеси — нафталина.

Таблица 2

Концентрация нафтацена, %	Отношение квантовых выходов $B_н/B_а$ при концентрации нафталина, %			
	0	1	5	10
$6\cdot10^{-4}$	0,64	0,50	0,39	0,32
$6\cdot10^{-3}$	5,8	4,6	2,9	1,9
$6\cdot10^{-2}$	35,0	27,5	20,0	14,9

Предположение о сокращении эффективного времени жизни экситонов при добавлении примеси подтверждается непосредственными опытами [18, 6].

Зависимость квантовых выходов основного вещества и примеси от температуры

Исследование температурного влияния на люминесценцию кристаллов антрацена было проведено в температурном интервале $+100°\div-140°$ для чистого антрацена и для антрацена с концентрациями нафтацена $1{,}5\cdot10^{-6}$, $7{,}8\cdot10^{-6}$, $2{,}3\cdot10^{-5}$ и $1{,}5\cdot10^{-4}$ моль моль$^{-1}$.

На рис. 3 представлены кривые зависимости квантовых выходов антрацена от температуры для чистого кристалла антрацена и для антрацена с концентрацией нафтацена $1{,}5\cdot10^{-4}$ моль моль$^{-1}$. Для чистых кристаллов антрацена и кристаллов с примесью нафтацена зависимости квантового выхода люминесценции антрацена от температуры различны. При концентрации нафтацена $1{,}5\cdot10^{-4}$ моль моль$^{-1}$ нагревание с 30 до 100° уменьшает квантовый выход антрацена в 1,7 раза меньше, чем в случае чистого антрацена. По-видимому, такое уменьшение температурного тушения при добавлении нафтацена связано с уменьшением эффективного времени жизни экситонов [6, 18]. При охлаждении от —10 до —140° квантовый выход антрацена в кристалле с примесью нафтацена растет значительно быстрее, чем в случае чистого антрацена. Такой быстрый рост квантового выхода, очевидно, обусловлен тем, что передача энергии от антрацена к нафтацену значительно уменьшается при переходе к низким температурам.

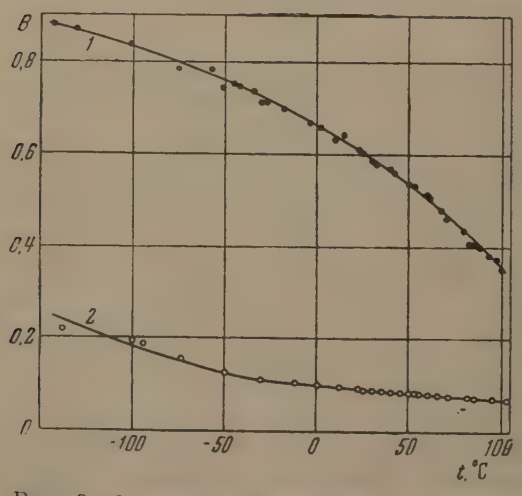


Рис. 3. Зависимость квантового выхода люминесценции антрацена от температуры: *1* — чистый антрацен и *2* — антрацен с добавкой $1{,}5\cdot10^{-4}$ моль моль$^{-1}$ нафтацена

Исследование температурной зависимости квантового выхода люминесценции нафтацена было проведено при возбуждении кристалла светом, который поглощается только нафтаценом (436 mμ), и светом, поглощаемым антраценом (365 mμ). Условно при 100° интенсивности люминесценции нафтацена при возбуждении 436 и 365 mμ приняты равными. При

возбуждении светом с $\lambda = 436$ mμ интенсивность люминесценции нафтацена монотонно увеличивается при охлаждении (рис. 4). Совершенно иной температурный ход имеет квантовый выход нафтацена при возбуждении светом с $\lambda = 365$ mμ. Как видно из кривой *2*, при температуре около —40° квантовый выход имеет максимум, обусловленный действием двух причин: 1) уменьшением тушения внутри молекул нафтацена при снижении температуры и 2) уменьшением эффективности передачи энергии при охлаждении.

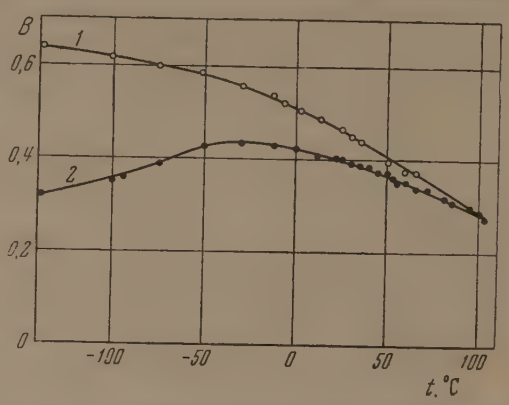


Рис. 4. Зависимость квантового выхода люминесценции нафтацена от температуры при возбуждении светом с длиной волны: *1*—436 mμ, *2* — 365 mμ

Уменьшение размеров кристаллов приводит к уменьшению падения квантового выхода нафтацена при охлаждении ниже —40°. Наблюдаемое уменьшение эффективности передачи энергии при охлаждении, очевидно, в значительной мере обусловлено уменьшением реабсорбции [15].

Уменьшение реабсорбции, как было показано выше, приводит к уменьшению передачи энергии и эффективного времени жизни экситонов. Уменьшение времени затухания фотолюминесценции кристаллов антрацена при охлаждении наблюдалось Либсоном [19].

Аналогичные в принципе явления наблюдаются для пары нафталин—антрацен, однако последняя в количественном отношении значительно отличается от пары антрацен — нафтацен: так, например, на кривой температурной зависимости квантового выхода антрацена как примеси в нафталине вместо максимума наблюдается только широкое плато в интервале температур —20 ÷ —90°. В паре нафталин — антрацен, как это видно из работы [20], необходимо учитывать люминесценцию антрацена, обусловленную непосредственным поглощением падающего света.

Расчет зависимости квантовых выходов от концентрации примеси и коэффициента поглощения возбуждающего света

В настоящее время можно считать установленным, что в ряде органических кристаллов (антрацен, нафталин и др.) основную роль в передаче энергии играют экситоны. Из высокой эффективности передачи энергии от основного вещества к некоторым примесям можно сделать вывод, что экситоны проходят через десятки тысяч молекул основного вещества. Естественно предположить, особенно в условиях интенсивного колебания молекул, что весь свой путь экситон не проходит по прямой. Если свободный прямолинейный пробег экситонов имеет величину, которая значительно меньше полного пробега, то такое движение экситона можно считать диффузионным. Предположение о диффузионном характере движения экситонов принято в ряде работ [6, 7, 21, 22]. Уравнение диффузии экситонов имеет вид

$$D\frac{d^2f(x)}{dx^2} + \Phi_0 e^{-Kx} + f(x)\,p = 0,$$

где $f(x)$ — концентрация экситонов, D — коэффициент диффузии экситонов, Φ_0 — количество экситонов, возбуждаемых в единице объема за 1 сек при $x = 0$, K — коэффициент поглощения возбуждающего света, p — вероятность исчезновения экситонов за 1 сек вследствие излучения в основном веществе, захвата примесью и тушения.

Для толстых кристаллов можно считать [7], что задняя поверхность кристалла находится на бесконечности. Экситоны, попавшие на поверхность, локализуются там [23], и поэтому граничные условия можно написать в виде

$$f(\infty) = 0, \quad f(0) = 0.$$

Решение уравнения диффузии дает функцию распределения экситонов в кристалле. Зная эту функцию, можно рассчитать квантовые выходы основного вещества и примеси [7, 22].

Для квантового выхода примеси получаем:

$$B_{\text{н}} = \frac{A_{\text{н}} \cdot C_{\text{н}}}{(\sqrt{1+\gamma C_{\text{н}}} + l_0 K)\sqrt{1+\gamma C_{\text{н}}}},$$

где $A_{\text{н}}$ — постоянная, $C_{\text{н}}$ — концентрация нафтацена, γ — отношение вероятности захвата экситона единичной концентрацией примеси к вероятности исчезновения экситона в основном веществе, $l_0 = \sqrt{D/p}$ — длина диффузионного смещения экситона в чистом кристалле антрацена.

Квантовый выход основного вещества равен:

$$B_{\text{а}} = \frac{1}{\sqrt{1+\gamma C_{\text{н}}} + l_0 K}\left[\frac{A_{\text{а}}}{\sqrt{1+\gamma C_{\text{н}}}} + \rho l_0 K\right];$$

здесь $A_{\text{а}}$ и ρ — постоянные.

В этих формулах отражена зависимость квантовых выходов и о концентрации и от коэффициента поглощения.

При расчете зависимости квантовых выходов от концентрации для постоянных приняты значения:

$$A_{\text{н}} = 7{,}9 \cdot 10^4, \quad \gamma = 10^5, \quad l_0 = 1{,}5 \cdot 10^{-5} \text{ см}, \quad A_{\text{а}} = 1{,}1 \quad \text{и} \quad \rho = 0{,}54.$$

Как видно из рис. 1, теоретические кривые хорошо согласуются с экспериментальными.

Расчеты зависимости квантовых выходов от коэффициента поглощения сделаны без введения дополнительных постоянных. Как видно из табл. 1, теория правильно показывает ход зависимости квантовых выходов основного вещества и примеси от коэффициента поглощения возбуждающего света, а также как наблюдаемый эффект зависит от концентрации примеси. Учитывая приближенный характер теории и неточность в экспериментальных данных, можно считать согласие между теорией и опытом вполне удовлетворительным.

Для получения правильной зависимости квантовых выходов от концентрации нужно было положить l_0 равным 0,15 μ. Это значение следует рассматривать как величину, определяющую приблизительное значение длины диффузионного смещения экситонов в кристаллах антрацена.

В приведенных здесь расчетах не учитываются реабсорбция и возможность существования двух типов экситонов. Теория, учитывающая эти обстоятельства, изложена в работах [24, 25].

Киевский гос. университет
им. Т. Г. Шевченко

Цитированная литература

1. Теренин А. Н., УФН, **43**, 347 (1951).
2. Теренин А. Н., Ермолаев В. Л., УФН, **58**, 37 (1956).
3. Bowen E. J., Mikiewicz E., Smith F. W., Proc. Phys., **A 62**, 1 (1949).
4. Northrop D. C., Simpson O., Proc. Soc, **234**, 136 (1956).
5. Файдыш О. М., ДАН УРСР, **3**, 215 (1953).

6. Галанин М. Д., Чижикова З. А., Опт. и спектр., **1**, 175 (1956).
7. Кучеров І. Я., Файдиш О. М., ДАН УРСР, **1**, 61 (1956).
8. Обреимов И. В. и Прихотько А. Ф. в сб. «Памяти С. И. Вавилова».— Изд. АН СССР, М—Л., 1952.
9. Давыдов А. С., Теория поглощения света в молекулярных кристаллах. Изд. АН УССР, Киев, 1951.
10. Прихотько А. Ф., Труды Института физики АН УССР, **6**, 43 (1955).
11. Файдыш А. Н., Кучеров И. Я., Терской А. Я., Опт. и спектр., **1**, 403 (1956).
12. Birks J. B., Wright G. T., Proc. Phys. Soc., **B 67**, 657 (1954).
13. Галанин М. Д., Чижикова З. А., ЖЭТФ, **26**, 224 (1954).
14. Wright G. T., Proc. Phys. Soc., **B 68**, 241 (1955).
15. Кучеров І. Я., Файдиш О. М., Фесенко З. М., Наукові повідомлення КДУ, Фізика, **1**, 23 (1956).
16. Birks J. B., Little W. A., Proc. Phys. Soc., **66**, 921 (1953).
17. Wright G. T., Proc. Phys. Soc., **B 68**, 701 (1955).
18. Schmillen A., Smillen L., Ronde F., ZS. Naturforsch., 8a, 213 (1953).
19. Liebson S. H., Nucleonics, **10**, 41 (1952).
20. Lipsett F., Dekker A., Nature, **173**, 4407 (1954).
21. Лошкарев В. Е., Карханин Ю. И., ДАН СССР, **101**, 829 (1955).
22. Агранович В. М., Кучеров І. Я., Файдиш А. Н., Наукові повідомлення КДУ, Фізика, **1**, 25 (1956).
23. Селиваненко А. С., Изв. АН СССР, Серия физич., **20**, 383 (1956).
24. Агранович В. М., Файдыш А. Н., Опт. и спектр., **1**, 885 (1956).
25. Агранович В. М., Файдыш А. Н., Опт. и спектр. **1**, 983 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. М. РОЗМАН

ПЛАСТМАССОВЫЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ

1. Разработка пластмассовых сцинтилляторов* была начата в 1950 г. В первой работе Шора и Торни [1] сообщалось, что при полимеризации раствора *p*-терфенила в стироле получаются сцинтилляторы, пригодные для регистрации ионизующих излучений. Из опробованных методов изготовления лучшие результаты дала низкотемпературная полимеризация стирола в присутствии катализатора (1% перекиси бензоила). Этим способом были изготовлены сцинтилляторы с антраценом, стильбеном [2] и с другими добавками [3]. Внешний выход люминесценции составлял около 10% от внешнего выхода люминесценции кристаллического антрацена. Пластмассовые сцинтилляторы (ПС)* большей эффективности (~30%) получили Пиша и Кохлин, используя в качестве люминесцирующей добавки к стиролу 1,1′,4,4′-тетрафенилбутадиен-1,3 [4]. В последние годы было опробовано большое число различных органических люминесцирующих веществ для изготовления ПС на основе полистирола, поливинилтолуола и других полимеров или их комбинаций [5—8]. Лучшие ПС имеют выход радиолюминесценции, составляющий около 50% от выхода антрацена, так, сцинтиллятор с 0,04 г $г^{-1}$ *p*-терфенила и 0,0002 г $г^{-1}$ тетрафенилбутадиена (или 0,002 г $г^{-1}$ кватерфенила) в поливинилтолуоле имеет выход 47% [6]; сцинтиллятор с 0,04 г $г^{-1}$ *p*-терфенила и 0,001 г $г^{-1}$ *p*,*p*′-дифенилстильбена в поливинилтолуоле имеет выход 51% [9].

Наряду с полимеризацией были опробованы и другие способы изготовления ПС, основанные на сплавлении технического полимера с люминесцирующим веществом [10, 11]. Эти сцинтилляторы обладают меньшей эффективностью.

2. Применяемые способы изготовления ПС путем полимеризации можно разделить на три группы: а) полимеризация при низкой температуре (50°) в присутствии катализатора [8]; б) полимеризация при средних температурах (~140°) без катализатора, но в течение длительного времени (несколько дней) [6]; в) полимеризация при высокой температуре (200°) без катализатора и в течение 12—15 час [5]. При этом значительное увеличение внешнего выхода люминесценции дает предварительное удаление растворенного кислорода из растворов, подвергающихся полимеризации [5, 12]. Для изготовления ПС больших размеров применяются способы термической полимеризации под низким давлением [5, 12, 13]. ПС практически любой формы и очень больших размеров могут быть изготовлены из люминесцирующей пластмассы методами литья. Проведенные у нас опыты показывают, что уменьшение выхода люминесценции при этом не превышает 10%. Были изготовлены ПС с содержанием свинца и висмута до 9% по весу [8].

3. Исследованию люминесценции ПС при возбуждении ионизующими излучениями посвящено большое число работ. Основные результаты можно суммировать в следующем виде. Спектр свечения ПС соответствует спектру флуоресценции добавки, а не спектру основного вещества [2, 3, 5, 6, 8].

* В дальнейшем принято сокращенное обозначение — ПС.

Технический (или внешний) абсолютный выход люминесценции, измеряемый по величине отдельных сцинтилляций или по средней интенсивности свечения, увеличивается с ростом концентрации добавок, достигая максимума, как правило, при весовых концентрациях 1—4% [5, 6, 8, 14]. В тройных системах, представляющих собой ПС со второй люминесцирующей добавкой в количестве 0,01—0,2% (так называемым сместителем спектра), спектр люминесценции соответствует спектру испускания сместителя. Для больших образцов это приводит к существенному увеличению технического внешнего выхода люминесценции из-за уменьшения самопоглощения. Применение сместителей спектра позволяет более полно удовлетворить двум необходимым, но не всегда совпадающим требованиям к высокоэффективным ПС: 1) спектр люминесценции должен соответствовать максимуму спектральной чувствительности регистрирующего прибора (или глаза при визуальном наблюдении); 2) добавка должна обладать большим коэффициентом поглощения в области длин волн, соответствующих испусканию основного вещества. Это же требование относится к поглощению сместителя в области испускания основной добавки. Второе требование соответствует известному условию высокой эффективности миграции энергии возбуждения в растворах органических веществ [15].

Длительность свечения ПС при возбуждении ионизующими излучениями не велика и лежит в пределах $10^{-9} \div 10^{-8}$ сек. Так, например, для ПС с 0,015 г $г^{-1}$ тетрафенилбутадиена в полистироле средняя длительность свечения составляет $7—8 \cdot 10^{-9}$ сек [16, 17]. Для ПС с 0,04 г $г^{-1}$ *p*-терфенила и 0,001 г $г^{-1}$ дифенилстильбена в поливинилтолуоле $\tau \leqslant 3 \cdot 10^{-9}$ сек [18, 19].

Гаррисон [20] при возбуждении рентгеновыми лучами обнаружил в свечении ПС медленно затухающие компоненты, интенсивность которых (при насыщении) составляет заметную долю от интенсивности кратковременного свечения. Так, для компоненты $\tau_1 = 0{,}13 \cdot 10^{-6}$ сек $I_1 = 6\%$, для $\tau_2 = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$ сек $I_2 = 4\%$, для $\tau_3 = 40 \cdot 10^{-6}$ сек $I_3 = 0{,}3\%$. Как было показано в работе Розмана [21], сцинтиллятор с тетрафенилбутадиеном в полистироле при низких температурах обладает длительным свечением, затухающим в течение нескольких минут и не по экспоненциальному закону.

Подобно органическим монокристаллам, ПС подвержены радиационному повреждению как при воздействии тяжелых ионизующих частиц, так и при облучении быстрыми электронами. Розман и Циммер [22] исследовали уменьшение пропускаемости света собственной люминесценции и уменьшение выхода люминесценции ПС при облучении α- и β-частицами. Оказалось, что радиационная устойчивость ПС (в смысле скорости уменьшения выхода) примерно в 50 раз выше, чем у кристаллического антрацена.

4. При изучении люминесценции пластмассовых сцинтилляторов, возбуждаемой ионизующими излучениями (радиолюминесценция), сразу же возникает вопрос, каким образом происходит перемещение энергии возбуждения от молекул основного вещества к молекулам люминесцирующей добавки. Вывод о наличии перемещения или миграции энергии возбуждения вытекает из следующих двух фактов: во-первых, в спектре свечения ПС не содержится, вообще говоря, люминесценции основного компонента; во-вторых, интенсивность свечения ПС (или величина отдельных сцинтилляций) существенно превышает величину, которую можно было бы ожидать, исходя из доли энергии возбуждающего излучения, непосредственно поглощаемой добавкой. Первое объяснение, предложенное Коски [2], заключается в том, что молекулы добавки поглощают люминесценцию основного компонента (полистирола) и дают в результате собственное свечение. К такому же заключению приходит Биркс на основе разработанной им теории радиолюминесценции [23]. Пиша, Пестей и Клемент [8], Суонк и Бак [14] и Суонк [18] считают, что реабсорбцией можно объяснить всего лишь около 20% наблюдаемой величины сцинтилляций хорошего ПС.

С целью доказательства безызлучательного характера миграции энергии в ПС Суонк и Бак [14] провели следующий опыт. Была измерена зависимость интенсивности сцинтилляций от концентрации тетрафенилбутадиена в полистироле. В одной серии измерений люминесценция ПС возбуждалась α- или β-частицами, а во второй — фотонами люминесценции полистиролового диска толщиной 0,16 мм при его облучении α-частицами (пробег приблизительно 0,04 мм). Если бы миграция энергии происходила только за счет поглощения добавкой люминесценции полистирола, то в обоих случаях величина сцинтилляций одинаковым образом зависела бы от концентрации добавки. Этого не получилось. Оптимальная концентрация тетрафенилбутадиена при возбуждении через диск в 30 раз меньше, чем при непосредственном возбуждении α-частицами, а максимальная интенсивность сцинтилляций в 5 раз меньше (после нормировки для нулевой концентрации). Мортон [23а] объясняет этот результат с точки зрения теории Биркса [23]: при возбуждении через диск все первичные фотоны поглощаются полистиролом, а при непосредственном возбуждении часть первичных фотонов возбуждает молекулы добавки.

Андреещев и Розман [24] провели количественный анализ внешних спектров свечения тонких ПС с низкой концентрацией трифенилпиразолина. Сравнение числа фотонов в полосе полистирола и в полосе добавки при возбуждении β-частицами приводит к заключению, что основной механизм переноса энергии — безызлучательный.

Для определения эффективности миграции энергии возбуждения в ПС от полистирола к люминесцирующей добавке (трифенилпиразолин) Розман [25] провел сравнение интенсивности флуоресценции при возбуждении равными потоками фотонов в полосе поглощения добавки и в полосе поглощения полистирола. Выяснилось, что если учесть непосредственное поглощение добавкой, то во втором случае эффективность миграции значительно превышает квантовый выход флуоресценции полистирола, т. е. было подтверждено наличие сенсибилизованной флоуресценции добавки. Аналогичные результаты были получены и для других ПС (с *p*-терфенилом, тетрафенилбутадиеном, антраценом, *p*-терфенилом + трифенилпиразолином). Кроме того, он выяснил, что эффективность миграции при возбуждении β-частицами хорошо совпадает с эффективностью миграции при фотовозбуждении. При этом вероятность безызлучательного переноса невелика ($P \sim \frac{1}{\tau_0}$, где τ_0 — средняя длительность возбужденного состояния молекул полистирола). Отсюда следует, что скорость специфического тушения активаций при возбуждении ионизующими излучениями должна быть значительно больше скорости внутреннего тушения в молекулах полистирола [26]. Эти выводы противоречат теории радиолюминесценции Биркса [23, 27].

Кренц [28] придерживается мнения, что высокоэффективная миграция энергии возбуждения в ПС на основе полистирола представляет собой не межмолекулярное перемещение энергии, а внутримолекулярное. Молекулы люминесцирующей добавки включены в цепь молекулы полистирола (сополимеризация) или в молекулы полистирола в качестве оконечных групп. В частности, это относится к антрацену при концентрациях, превышающих 0,1%. Гипотеза Кренца не согласуется с результатами изучения инфракрасных спектров ПС [8], а также с результатами исследования ряда химических и физико-химических свойств ПС на основе полистирола [29]. Авторы последней работы, экспериментально исключив сополимеризацию, считают, что во многих случаях люминесцирующие добавки образуют либо лабильные соединения с полистиролом, либо распределены в полистироле в виде микрокристаллов.

5. Практическое значение ПС определяется рядом их достоинств: а) сравнительно простое изготовление и, особенно, возможность изго-

товления больших образцов любой формы; б) ПС легко поддаются обработке на станках; в) ПС обладают хорошими оптическими качествами при высокой механической и температурной устойчивости (некоторые типы ПС можно использовать в интервале температур $-198 \div +70°$); г) отсутствие необходимости в специальной укупорке для предохранения от действия влаги; д) возможность хорошей полировки поверхности сцинтиллятора, что во многих случаях снимает необходимость в специальных рефлекторах для сбора света; е) возможность значительного уменьшения внутреннего поглощения света люминесценции путем применения ПС с двумя добавками; ж) возможность введения в сцинтиллятор больших количеств многих химических элементов, что существенно как для увеличения вероятности фотоэффекта при регистрации γ-излучения, так и для регистрации быстрых нейтронов методом активации на пороговых реакциях; з) наконец, ПС могут применяться внутри вакуумных установок.

ПС широко применяются для регистрации ионизующих излучений. Они используются в радиометрах и дозиметрах [30—33], для регистрации быстрых нейтронов [30], в β-спектрометрах со схемами совпадений [34]. Высокая радиационная устойчивость ПС [22] позволяет при их помощи регистрировать весьма интенсивные потоки излучения. Экспериментально показано, что пропорциональность между мощностью дозы возбуждающего излучения и интенсивностью свечения ПС сохраняется по крайней мере до 10^4 r сек$^{-1}$ [35]. При регистрации длиннопробежных частиц более низкий, по сравнению с антраценом или NaJ-Tl, энергетический выход люминесценции ПС в известной мере компенсируется возможностью использования больших сцинтилляторов с хорошими оптическими свойствами. Кроме того, ПС легко придать форму параллелепипеда с полированной поверхностью, т. е. такую форму, которая лучше других обеспечивает однородность сцинтилляционного счетчика [36].

6. Изучение люминесценции ПС имеет несомненный практический интерес для их разработки и применения. Это изучение представляет также большой интерес и для дальнейшего исследования самого явления люминесценции органических веществ, так как, в отличие от монокристаллов, в эти системы сравнительно легко вводить различные компоненты, а в отличие от жидких растворов — в них существенно затруднена диффузия молекул или радикалов.

Цитированная литература

1. Schorr M. G., Torney F. L., Phys. Rev., **80**, 474 (1950).
2. Koski W. S., Phys. Rev. **82**, 230 (1951).
3. Carlson T., Koski W. S., Phys. Rev., **85**, 697 (1952).
4. Pichat L., Koechlin Y., J. Chim. phys., **48**, 225 (1951).
5. Андреещев Е. А., Барони Е. Е., Ковырзина К. А., Пани И. Э., Розман И. М., Шония В. М., ПТЭ, **1**, 32 (1956).
6. Buck W. L., Swank R. K., Nucleonics, **11**, № 11, 48 (1953).
7. Котон М. М., ЖТФ, **26**, 1741 (1956).
8. Pichat L., Pesteil P., Clement J., J. Chim. phys., **50**, 26 (1953).
9. Ott D. G., Hayes F. N., Hammel J. E., Kephart J. P., Nucleonics, **13**, № 5, 62 (1955).
10. Eichholz G. G., Horwood I. L., Rev. Sci. Instr., **23**, 305 (1952).
11. Kloepper R. M., Wiedenbeck M. L., Rev. Sci. Instr., **23**, 470 (1952).
12. Fischer J., Nucleonics, **13**, *5*, 52 (1955).
13. Wouters L., Nucleonics, **12**, *3*, 26 (1954).
14. Swank R. K., Buck W. L., Phys. Rev., **91**, 926 (1953).
15. Вавилов С. И., Микроструктура света.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.
16. Harding G., Nucleonics, **10**, *3*, 37 (1952).
17. Килин С. Ф., Павлов А. А., Розман И. М., ПТЭ, **2**, 50 (1956).
18. Swank R. K., Nucleonics, **12**, *3*, 14 (1954).
19. Swank R. K., Buck W. L., Rev. Sci. Instr., **26**, 15 (1955).
20. Harrison F. B., Nucleonics, **12**, *3*, 24 (1954).
21. Розман И. М., ЖЭТФ, **28**, 251 (1955).
22. Розман И. М., Циммер К. Г., Атомная энергия, **2**, 54 (1957).
23. Биркс Дж., Сцинтилляционные счетчики.— ИЛ, Москва, 1955.

23а. Мортон Г. А., В сб. «Дозиметрия ионизирующих излучений», Женевские доклады 1955 г.— Изд. АН СССР, М.—Л., 1956.
24. Андреещев Е. А., Розман И. М., Опт. и спектр., 2, 488 (1957).
25. Розман И. М., Опт. и спектр., 2, 480 (1957).
26. Розман И. М., Автореферат диссертации.— Сухуми, 1957.
27. Birks J. B., Phys. Rev., 94, 1567 (1954).
28. Krenz F. H., Trans. Faraday Soc., 51, 172 (1955).
29. Пани, Э. И. Бароне Е. Е., Шония В. М., ЖФХ, 31, 732 (1957).
30. «Дозиметрия ионизирующих излучений», Женевские доклады 1955 г.— Изд. АН СССР, М.— Л., 1956.
31. Hayes F. N., Hiebert R. D., Rogers B., Schuch R. L., Nucleonics, 12, *2*, 16 (1954).
32. Розман И. М., Циммер К. Г., ВР и Р, *1*, 63 (1955).
33. Rosman I. M., Zimmer K. G., ZS. Naturforschung, 11b, 46 (1956).
34. Bisi A., Germagnoli E., Zappa L., Nuovo Cim., 3, 1007 (1956).
35. Розман И. М., Циммер К. Г., Атомная энергия, 2, 70 (1957).
36. Brini D., Peli L., Rimondi O., Veronesi P., Nuovo Cim., Suppl., *4*, 1048 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

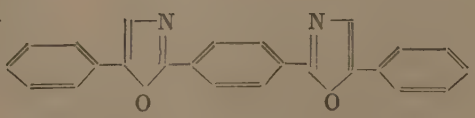
Н. А. АДРОВА, М. М. КОТОН, Ю. Н. ПАНОВ и Ф. С. ФЛОРИНСКИЙ

СЦИНТИЛЛЯЦИОННАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ КАРБО- и ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПЛАСТМАССАХ

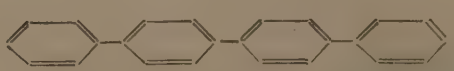
В настоящее время, кроме неорганических и органических кристаллов и жидких растворов, в качестве сцинтилляторов успешно применяются органические вещества, вводимые в пластмассу [1]. Мы провели исследование сцинтилляционной эффективности замещенных антраценов, полифенилов, арильных производных диенов и ряда гетероциклических соединений (оксазолов, оксидиазолов и др.) при введении их в полистирольную пластмассу. Указанные вещества вводились нами в мономер стирола в количествах, отвечающих их максимальным эффективностям (1—2%) и полимеризовались в присутствии 0,2% перекиси бензоила при постепенном повышении температуры с 80 до 120° в течение 4—5 суток до получения прозрачных твердых блоков, которым затем придавалась форма цилиндров. Эти цилиндры подвергались исследованию на сцинтилляционную эффективность при помощи установки, позволяющей определять относительную величину амплитуды напряжения на выходе фотоэлектронного умножителя (ФЭУ-19). За 100% принималась амплитуда эталонного образца (2% терфенила в полистироле) при уровне счета 1000 импульсов в минуту. Если поддерживать постоянный уровень счета для всех исследуемых образцов при помощи изменения напряжения запирания на входе дискриминатора, то для каждого из них получается свое напряжение запирания. При сравнении полученных величин со значением напряжения запирания эталонного образца можно получать сравнительные данные для оценки образцов. Величина амплитуды напряжения запирания эталонного образца составляет 50% от амплитуды кристалла стильбена.

В результате проведенного исследования мы получили некоторые данные, указывающие на существование зависимости между химическим строением органических соединений и их сцинтилляционной эффективностью. Как видно из данных таблицы, наивысшей эффективностью в пластмассах обладают: 1,4-ди-[2-(5-фенилоксазолил)] бензол (I), условно названный POPOP, кватерфенил (II) и 9,10-дифенилантрацен (III), т. е. соединения, содержащие в молекуле 4—5 циклов и сопряженные двойные связи:

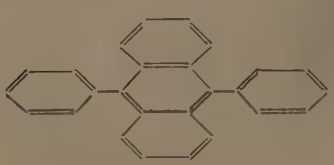
I.



II.



III.

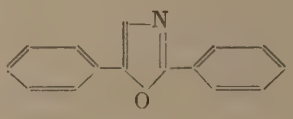


Сцинтилляционная эффективность органических соединений, вводимых в полистирол в одинаковых концентрациях

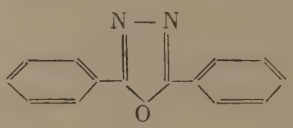
№ п/п	Органическое соединение	Концентрация в полистироле, %	Относительная величина импульсов, %	№ п/п	Органическое соединение	Концентрация в полистироле, %	Относительная величина импульсов, %
1	1,4-Ди-[2-(5-фенилоксазолил)] бензол (POPOP)	0,5	105	13	9,10-Ди-(*p*-толил) антрацен	2,0	72
2	Кватерфенил	0,5	95	14	9,10-Ди-(*p*-бромфенил) антрацен	2,0	72
3	9,10-Дифенилантрацен	0,5	80				
4	2,5-Дифенилоксазол(PPO)	1,0	105	15	9-*n*-Бутилантрацен	2,0	52
5	2-(1-Нафтил)-5-фенилоксазол (αNPO)	1,0	105	16	9-*n*-Пропилантрацен	2,0	46
				17	9-Этилантрацен	2,0	44
6	2-(ω-Стирил)-5-фенилоксазол	1,0	67	18	9,10-Диацетаминоантрацен	2,0	38
7	2,5-Дифенилоксдиазол	1,0	75	19	2-Метилантрацен	2,0	35
8	1,1′,4,4′-Тетрафенилбутадиен	1,0	85	20	9-Метилантрацен	2,0	30
				21	Антрацен	2,0	30
9	1,1′,4,4′-Тетратолилбутадиен	1,0	75	22	Фенантрен	2,0	15
				23	Аценафтен	2,0	10
10	*p*-Терфенил	2,0	100	24	Динафтилметан	2,0	31
11	9,10-Ди-(*p*-метоксифенил) антрацен	2,0	96	25	Дитолилметан	2,0	10
				26	Диксилилметан	2,0	9
12	9,10-Ди-(*m*-толил-антрацен	2,0	77	27	Дибензофуран	2,0	15
				28	Дибензотиофен	2,0	5
				29	Дибензопиррол	2,0	(2)

В ряду оксазолов (IV) и оксдиазолов (V) при одинаковых заместителях (например, фенильных группах) производные оксазолов имеют более высокую сцинтилляционную активность, чем производные оксдиазолов:

IV.



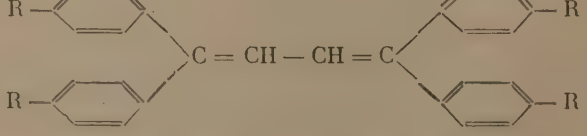
V.



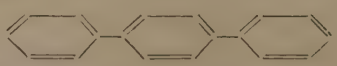
что соответствует данным Хейса с сотрудниками [2], полученными при изучении жидкостных сцинтилляторов.

Достаточно высокой сцинтилляционной активностью обладают также 1,1′, 4,4′-тетраарилбутадиены (VI), где R = H, CH_3, и *p*-терфенил (VII):

VI.



VII.



Другие соединения, содержащие в молекуле три кольца (антрацен, фенантрен, аценафтен, дибензофуран, дибензотиофен и др.) обладают невысокой сцинтилляционной эффективностью в пластмассах.

Интересно отметить, что стильбен и толан, проявляющие высокую сцинтилляционную эффективность в виде монокристаллов, оказались неэффективными при введении их в пластмассу. Так же мало эффективным

в пластмассах оказался и 1,4-дифенилбутадиен, хотя он обладает достаточной эффективностью в растворах. Эти данные показывают, что приготовление пластмассовых сцинтилляторов имеет свои специфические особенности, по-видимому связанные с методом их получения путем полимеризации жидкого мономера стирола, так как вводимые в стирол органические сцинтилляторы оказывают свое положительное или отрицательное влияние на процесс его полимеризации, сами при этом претерпевая известные изменения, сказывающиеся на сцинтилляционной эффективности изготовляемой пластмассы.

Для повышения сцинтилляционной эффективности пластмасс оказалось целесообразным введение в полистирол одновременно двух органических сцинтилляторов, из которых один, более дешевый и доступный (терфенил, дифенилоксазол), играет роль основного активатора, а второй играет роль соактиватора (кватерфенил, POPOP) и вводится в небольших количествах, вместе с тем в значительной степени повышая общую сцинтилляционную эффективность пластмассы. Так, например, 2% терфенила в полистироле имеет сцинтилляционную эффективность 100 (в условных единицах). Добавка 0,01—0,02% POPOP в эту пластмассу повышает ее эффективность до 132—134 (условных единиц).

На основании всего полученного экспериментального материала нами отработаны условия изготовления эффективных сцинтилляционных пластмасс на основе стирола (эффективность порядка 85 % от кристалла стильбена и 50% от кристалла антрацена) ϕ 30÷150 мм и весом до 3 кг.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Buck W., Swank R., Nucleonics, **11**, 48 (1953); **12**, 14 (1954); Котон М. М., ЖТФ, **26**, 1741 (1956); Андреещев Е. А., Бароии Е. Е., Ковырзина К. А., Пани И. Э., Розман И. М., Шония В. М., ПТЭ, **1**, 32 (1956).
2. Hayes F., Ott D., Kerr V., Rogers B., Nucleonics, **13**, 38 (1955); **14**, 42 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

М. Н. МЕДВЕДЕВ, Е. Н. МАТВЕЕВА и Л. Я. ЖИЛЬЦОВА

АМПЛИТУДЫ ИМПУЛЬСОВ ОТ ПЛАСТИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ С РАЗЛИЧНЫМИ АКТИВАТОРАМИ

Введение

При решении задач ядерной физики к сцинтилляционным счетчикам предъявляются весьма разнообразные требования. В частности, при исследованиях, выполняемых на ускорителях элементарных частиц на большие энергии, применяются сцинтилляционные счетчики больших размеров, работающие, как правило, в схемах совпадений. Эти счетчики должны обладать высоким временны́м и амплитудным разрешением. Для удовлетворения этих требований необходимо, чтобы сцинтиллятор обладал большой прозрачностью для собственного излучения и имел наибольшее отношение энергетического выхода к длительности световой вспышки $B_э/\tau$.

Действительно, если высвечивание молекул сцинтиллятора происходит по экспоненциальному закону с постоянной времени τ, то импульс тока $i_ф$ на выходе фотоумножителя определяется выражением

$$i_ф = \frac{B_э}{\tau} \cdot \frac{\eta \alpha E q \bar{k}}{(h\nu)_{ср}} \cdot e^{-t/\tau}, \qquad (1)$$

где η — квантовый выход фотокатода ФЭУ, коэффициент усиления которого есть $\bar{k}$, E — энергия, оставляемая в сцинтилляторе регистрируемой частицей, α — доля фотонов, которые достигают фотокатода, q — заряд электрона, $(h\nu)_{ср}$ — средняя энергия фотонов.

Из (1) следует, что ток на выходе фотоумножителя пропорционален отношению энергетического выхода к длительности световой вспышки в сцинтилляторе.

В табл. 1 приведены значения $B_э/\tau$ для некоторых органических сцинтилляторов по отношению к антрацену, для которого $B_э/\tau$ принято за единицу. Эти данные не являются достаточно точными, ибо значения $B_э$ и τ брались из работ различных авторов [1, 2]. Однако они позволяют приблизительно сравнить $B_э/\tau$ для ряда сцинтилляторов, которые часто используются в сцинтилляционных счетчиках.

Из рассмотрения данных табл. 1 следует, что для большинства пластических и жидких сцинтилляторов отношение $B_э/\tau$ значительно выше, чем у органических монокристаллов. Наибольшими значениями $B_э/\tau$ обладают раствор PBD 8 $гл^{-1}$ в толуоле и p-терфенил 4% + DPS 0,1% в поливинилтолуоле. Сцинтилляторы с наибольшим отношением $B_э/\tau$ должны давать лучшее временно́е разрешение. Это положение подтверждается проведенными измерениями.

Целью данной работы являлось получение пластических сцинтилляторов больших объемов с хорошей прозрачностью для собственного излучения и наибольшим отношением $B_э/\tau$.

Таблица 1

Значения $B_э/\tau$ для некоторых сцинтилляторов

№ п/п	Сцинтилляторы	$B_э/\tau$ по отношению к антрацену
1	Стильбен	3,30
2	Толан	2,75
3	*p,p'*-Кватерфенил	4,00
4	*p*-Терфенил	2,64
5	*p*-Терфенил 3 $гл^{-1}$ в фенилциклогексане	3,08
6	*p*-Терфенил 5 $гл^{-1}$ в толуоле	4,00
7	*p*-Терфенил 4% в полистироле	3,07
8	*p*-Терфенил 5 $гл^{-1}$ + αNPO* 0,02 $гл^{-1}$ в толуоле	4,35
9	*p*-Терфенил 4% + TPB* 0,2 % в полистироле	3,2
10	*p*-Терфенил 4% + TPB* 0,2 % в поливинилтолуоле	3,7
11	*p*-Терфенил 4 % + DPS* 0,1 % в поливинилтолуоле	5,3
12	TPB* 1,8 % в полистироле	2,58
13	PBD* 3 $гл^{-1}$ в толуоле	5,75
14	*p*-Терфенил 2% + POPOP* 0,02 % в полистироле	6,0

Амплитуда импульсов от пластических сцинтилляторов

Амплитуда импульса от пластического сцинтиллятора зависит не только от концентрации активатора, но и от чистоты растворителя и активатора. В работе [3] указывалось, что применение перекиси бензоила в качестве катализатора при полимеризации приводит к образованию соединений, гасящих флуоресценцию. Нами было проведено исследование влияния перекиси бензоила на амплитуду импульса от пластических сцинтилляторов. В табл. 2 приведены данные для некоторых образцов, приготовленных с катализатором и без катализатора.

Из анализа данных этой таблицы следует, что пластические сцинтилляторы, приготовленные без катализатора, дают увеличение амплитуд импульсов на ~10%. Образцы с *p*-терфенилом, приготовленные без катализатора, дают амплитуды импульсов порядка 0,6 от стильбена, но они мало прозрачны для собственного излучения. Поэтому нежелательно использование *p*-терфенила в качестве основного наполнителя для пластических сцинтилляторов размером 100 мм и больше, которые применяются в сцинтилляционных счетчиках, работающих в схемах совпадений.

Нами исследовались также некоторые вещества класса оксазолов. Эти вещества использовались в пластических сцинтилляторах как в качестве основных наполнителей, так и в качестве добавок к *p*-терфенилу и 2,5-дифенилоксазолу. В табл. 3 приведены результаты измерений амплитуд импульсов.

Из анализа данных табл. 3 следует, что для исследованных веществ импульсы максимальной амплитуды получаются при концентрациях активатора в пределах 0,5÷1,0%. В табл. 3 приведены данные амплитуд импульсов от образцов, приготовленных с перекисью бензоила. Лучшие результаты получены с образцами, в которых в качестве активатора применялся PBD. Образец, содержащий 1% PBD, в полистироле без перекиси бензоила дает импульсы, амплитуды которых составляют 0,9 от стильбена. Образец, содержащий 1% αNPO в полистироле без перекиси бензоила, дает импульсы, амплитуды которых составляют 0,73 от стильбена.

---

* αNPO — 2-(1-нафтил)-5-фенилоксазол; TPB — 1,1',4,4'-тетрафенилбутадиен-1,3; DPS — *p,p'*-дифенилстильбен; PBD—2-фенил-5-(4-бифенил)-1,3,4-оксдиазол; POPOP — 1,4-ди [2-(5-фенилоксазолил)]бензол.

Таблица 2

Значения амплитуд импульсов сцинтилляторов*

№ п/п	Сцинтилляторы	Амплитуда импульса по отношению к стильбену
1	*p*-Терфенил 0,5 % + перекись бензоила 1% в полистироле	27
2	*p*-Терфенил 0,5 % + перекись бензоила 0,1% в полистироле	35
3	*p*-Терфенил 2 % + перекись бензоила 0,1% в полистироле	50
4	*p*-Терфенил 2% в полистироле (без перекиси бензоила)	60
5	PPO 2% + перекись бензоила 0,1% в полистироле	63
6	PPO 2% в полистироле (без перекиси бензоила)	72
7	*p*-Терфенил 2% + 0,2% *p,p'*-кватерфенила + 0,1 % перекиси бензоила	66
8	*p*-Терфенил 2% + 0,2% *p,p'*-кватерфенила (без перекиси бензоила)	76

Таблица 3

Значения амплитуд импульсов сцинтилляторов с веществами класса оксазолов в качестве наполнителей

Сцинтилляторы	Концентрация, %	Амплитуда импульса по отношению к стильбену
1,4-Ди-[2-(5-фенилоксазолил)] бензол (POPOP) в полистироле	0,1	47
	0,5	55
	1,0	62
	2,0	47
2-(1-Нафтил)-5-фенилоксазол (αNPO) в полистироле	0,5	57
	1,0	63
	2,0	60
2-(4-Бифенилил)-5-фенилоксазол (BPO) в полистироле	0,5	70
	1,0	62
	2,0	62
	3,0	61
2-Фенил-5-(4-бифенилил)-1,3,4-оксдиазол (PBD) в полистироле	0,5	61
	1,0	71
	2,0	66
	3,0	58
2,5-Дифенилоксазол (PPO) в полистироле	1,0	70
	2,0	63
	3,0	62
5-Фенил-2-стирилоксазол (PSO) в полистироле	0,5	47
	1,0	47
2,5-Ди-(4-бифенилил)оксазол (BBO)	0,5	69
	1,0	65

В табл. 4 приведены данные для сцинтилляторов, в которых в качестве люминесцирующих добавок использовались вещества класса оксазолов. Первые 5 образцов приготовлены с перекисью бензоила, последние два — без катализатора. Пластмассовые сцинтилляторы с оксазолами имеют большие амплитуды импульсов, причем их спектры излучения лежат в области 3800 ÷ 5000 А.

Так как концентрация люминесцирующих добавок обычно не меньше 0,01%, то длительность свечения сцинтилляторов должна определяться в основном временем высвечивания вводимой добавки и, следовательно,

* Все измерения проводились с ФЭУ-19М; поправка на спектральную чувствительность фотокатода не вводилась. В качестве радиоактивного источника использовались γ-лучи Co^{60}.

не должна сильно отличаться от ее молекулярного времени высвечивания, т. е. $\sim 3 \cdot 10^{-9}$ сек [4]. Таким образом, пластические сцинтилляторы, приготовляемые с *p*-терфенилом и люминесцирующими добавками POPOP,

Таблица 4

Значения амплитуд импульсов сцинтилляторов с веществами класса оксазолов в качестве добавок

Сцинтилляторы	Амплитуда импульса по отношению к стильбену
p-Терфенил 2 % + αNPO 0,1 % в полистироле	82
PPO 2% + αNPO 0,1 % в полистироле	77
p-Терфенил 2 % + POPOP 0,02 % в полистироле	86
PPO 2 % + POPOP 0,02 % в полистироле	79
p-Терфенил 1 % + PPO 1% в полистироле	81
p-Терфенил 2 % + 0,1 % BBO	86
p-Терфенил 2 % + 0,02 % BBO	76

BBO и αNPO и обладающие сравнительно хорошей прозрачностью для собственного излучения, могут успешно использоваться в сцинтилляционных счетчиках.

В заключение авторы приносят благодарность И. В. Чувило за интерес к работе.

Объединенный институт ядерных исследований
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Свенк Р. К., УФН, 58, 519 (1956).
2. Swank R. K., Buck W. L., Rev. Sci. Instr., 26, 15 (1955).
3. Transactions of the Faraday Society, 51, 173 (1955).
4. Singer S., Neher L. K., Ruehle K. A., Rev. Sci. Instr., 27, 40 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Т. П. БЕЛИКОВА и М. Д. ГАЛАНИН

О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ПЛАСТМАССАХ

Как было показано в нашей работе [1], перенос энергии возбуждения в люминесцирующих растворах, применяемых в качестве жидких сцинтилляторов, происходит индуктивно-резонансным (безызлучательным) путем, причем существенную роль играет движение молекул растворителя за время возбужденного состояния. В настоящее время, по-видимому, можно считать установленным, что и в сцинтилляционных пластмассах перенос энергии от основного вещества к люминесцирующей добавке также происходит главным образом безызлучательным путем [2—4]. В этом случае исключено движение молекул за время возбужденного состояния, и, если нет миграции энергии возбуждения по пластмассе, вероятность переноса должна определяться теорией, развитой для этого случая [5, 6].

В настоящей работе были исследованы две серии пластмасс с разной концентрацией активатора: полистирол с антраценом и полистирол с *p*-терфенилом. Люминесценция пластмасс возбуждалась ультрафиолетовым светом в области поглощения полистирола. Для определения вероятности резонансного переноса и вероятности переноса излучательным путем (при реабсорбции люминесценции полистирола) использовались те же методы, что и в [1]. Оказалось, что абсолютный квантовый выход люминесценции чистого полистирола $\eta_p \approx 0{,}09$, что согласуется с результатом, полученным в [2].

Значения коэффициентов поглощения и вероятностей излучательного и резонансного переноса энергии для разных концентраций антрацена и терфенила в полистироле

C, г г$^{-1}$	$\frac{K_p}{K_p + K_л}$	$\eta_p q^{(r)}$	$q^{(t)}$	C, г г$^{-1}$	$\frac{K_p}{K_p + K_л}$	$\eta_p q^{(r)}$	$q^{(t)}$
Антрацен				Терфенил			
$1 \cdot 10^{-4}$	0,99	0,045	0,001	$1 \cdot 10^{-4}$	1,00	0,045	0,02
$3 \cdot 10^{-4}$	0,99	0,05	0,015	$3 \cdot 10^{-4}$	0,99	0,045	0,05
$1 \cdot 10^{-3}$	0,96	0,05	0,03	$1 \cdot 10^{-3}$	0,98	0,045	0,13
$3 \cdot 10^{-3}$	0,90	0,06	0,08	$3 \cdot 10^{-3}$	0,95	0,045	0,40
				$1 \cdot 10^{-2}$	0,85	0,06	0,50

В таблице указано для разных концентраций C отношение показателей поглощения растворителя (полистирола) K_p к сумме показателей поглощения $K_p + K_л$ растворителя и растворенного вещества для возбуждающей длины волны ($\lambda = 282$ mμ в случае антрацена и $\lambda = 266$ mμ в случае *p*-терфенила), вероятность излучательного переноса $\eta_p q^{(r)}$ и вероятность резонансного переноса $q^{(t)}$. Множитель $q^{(r)}$ оценивался по [7], и в случае, когда показатель поглощения возбуждающего света значительно больше показателя поглощения в области реабсорбции, он близок к 1/2. Вероятность резонансного переноса $q^{(t)}$ вычислялась из измерений интенсивности свечения в области поглощения полистирола и в области его прозрачности так же, как в [1]. Как следует из таблицы, в пределах

исследованных концентраций в случае антрацена вероятности излучательного и безызлучательного переноса сравнимы, в случае же *p*-терфенила преобладает безызлучательный перенос.

Из перекрытия спектров поглощения люминофоров и спектра люминесценции полистирола (рис. 1) была вычислена вероятность переноса, кото-

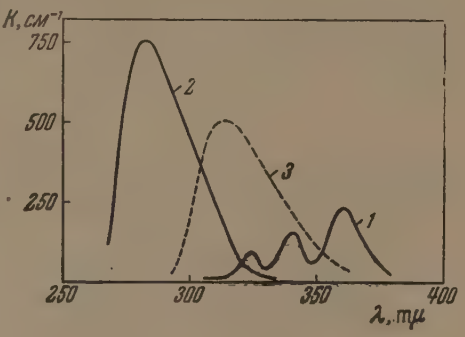


Рис. 1. Спектры поглощения: *1* — антрацена и *2* — *p*-терфенила в полистироле (для концентрации $3 \cdot 10^{-3}$ г $г^{-1}$) и *3* — спектр люминесценции полистирола

рую нужно ожидать по теории [5, 6]; на рис. 2 приведены полученные таким образом теоретические кривые зависимости $q^{(t)}$ от концентрации; точки соответствуют значениям, вычисленным из измерений интенсивности люминесценции. Как следует из рис. 2, эти значения удовлетворительно согласуются с теорией*, что подтверждает индуктивно-резонансный

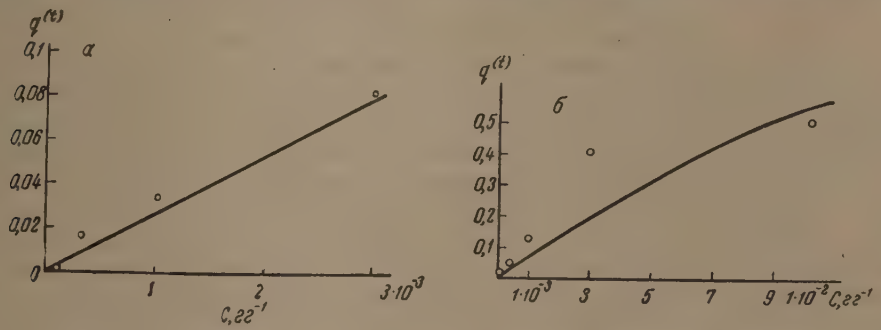


Рис. 2. Зависимость вероятности резонансного переноса энергии от концентрации: *а* — антрацена в полистироле, *б* — терфенила в полистироле

характер безызлучательного переноса энергии в пластмассах. Этот вывод можно отнести не только к исследованному случаю фотовозбуждения, но и к высокоэнергетическому возбуждению, так как концентрационные зависимости интенсивности совершенно одинаковы в обоих случаях.

Авторы приносят глубокую благодарность М. М. Котону за предоставление исследованных образцов пластмасс.

Физический институт им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Беликова Т. П., Галанин М. Д., Опт. и спектр., **1**, 168 (1956).
2. Розман И. М., Опт. и спектр., 2, 400 (1957).
3. Андреещев Е. А., Розман И. М., Опт. и спектр., 2, 488 (1957).
4. Swank R. K., Buck W. L., Phys. Rev., 91, 927 (1953); Nucleonics, 11, *11*, 48 (1953).
5. Förster Th., ZS. f. Naturforsch., 4a, 321 (1949).
6. Галанин М. Д., ЖЭТФ, 28, 485 (1955).
7. Галанин М. Д., Труды ФИАН, 5, 1950.

* В случае *p*-терфенила имеются расхождения, превышающие, по-видимому, ошибки опыта, причина которых остается неясной.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. М. РОЗМАН

ЗАВИСИМОСТЬ ВЫХОДА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЛАСТМАССОВЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Введение

Выход флуоресценции органических веществ зависит от температуры. В большинстве случаев растворы этих веществ обладают отрицательным температурным коэффициентом выхода, т. е. с понижением температуры выход возрастает [1]. Температурное тушение зависит от растворителя; в некоторых случаях наблюдается изменение знака температурного коэффициента [2]. Исследование люминесценции паров органических соединений показало, что квантовый выход люминесценции молекул уменьшается с ростом температуры и только в отдельных случаях остается постоянным [3—6]. Объяснение температурного тушения основывается на известном явлении внутримолекулярного превращения электронной энергии возбуждения в энергию колебания ядер молекулы. С возрастанием температуры увеличивается запас колебательной энергии, вследствие чего, вообще говоря, возрастает вероятность внутримолекулярной дезактивации.

В литературе не имеется подробных исследований температурного тушения люминесценции органических веществ при возбуждении ионизующими излучениями (радиолюминесценция). Сообщаются результаты измерений внешнего выхода, или «технической эффективности», для монокристаллов или смешанных кристаллов [7—13]. Значительная реабсорбция в исследовавшихся образцах и возможная зависимость ее от температуры не позволяют на основании этих данных получить истинную температурную зависимость выхода люминесценции.

Методика исследования

Радиолюминесценция образцов пластмассовых сцинтилляторов* на основе полистирола [14] возникала под действием α- и γ- (или β-) излучений, фотолюминесценция — под действием монохроматического ультрафиолетового излучения $\lambda = 253{,}7$, 313 или 366 $m\mu$. При возбуждении ионизующими излучениями основная доля первичных активаций приходится на молекулы полистирола. Длинноволновое ультрафиолетовое излучение поглощается, практически полностью, в люминесцирующих добавках сцинтилляторов. Сравнение температурного тушения в этих двух случаях может дать весьма существенные сведения о механизме переноса (миграции) энергии возбуждения в ПС.

Выход люминесценции измерялся по среднему току фотоумножителя ФЭУ-19. Чувствительность фотоумножителя периодически контролировалась; все результаты измерения интенсивности свечения приведены к одинаковой чувствительности ФЭУ.

Схематический разрез установки для измерения радиолюминесценции показан на рис. 1. Большая длина светопровода *8* (около 230 мм) и уплотнение *9* позволяли избежать существенного изменения температуры фотокатода в течение опыта. Этому же способствовало и то, что фотоумно-

* В дальнейшем принята сокращенная запись ПС.

житель был помещен в металлический чехол *12*. Температура измерялась при помощи предварительно проградуированной термопары *4* медь, константан или железо, константан. «Горячий» спай термопары в тонкой никелевой трубочке (ϕ 1,2 мм) вводился в отверстие, просверленное в образце на глубину 4—5 мм. Чувствительность фотоумножителя контролировалась по интенсивности свечения стандартного сцинтиллятора

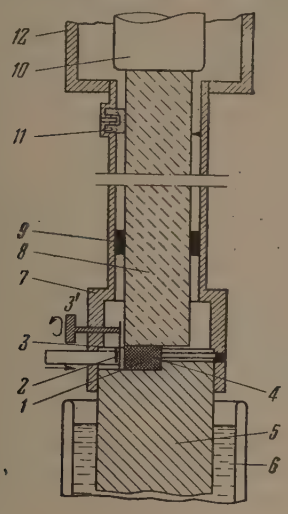


Рис. 1

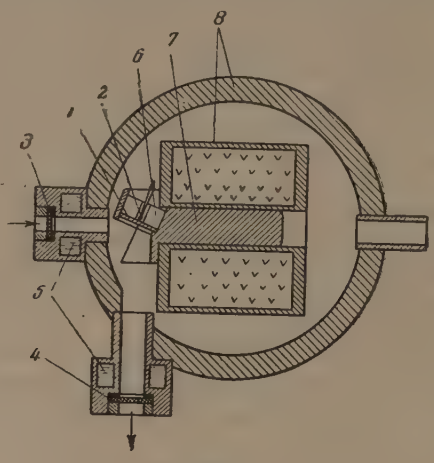


Рис. 2

Рис. 1. Схематический разрез установки для изучения радиолюминесценции: *1* — образец, *2* — источник α-частиц, *3* — поглощающий экран, *3'* — рукоятка для вращения экрана, *4* — термопара, *5* — дюралюминиевый держатель образца, *6* — жидкий азот или вода, *7* — текстолитовый чехол, *8* — светопровод, *9* — уплотнение, *10*— ФЭУ-19, *11* — сцинтиллятор для контроля чувствительности, *12* — металлический чехол

Рис. 2. Схема установки для измерения флуоресценции: *1* — образец ПС, *2* — термопара, *3* и *4* — входное и выходное окно, *5* — проточная вода, *6* — полированный дюралюминий или черненая латунь, *7* — держатель образца, *8* — металлический дюар

11. Темновой ток фотоумножителя лежал за пределами чувствительности гальванометра, служившего для измерения тока ФЭУ.

В качестве источника α-частиц применялся препарат Po^{210}. Полоний (в количестве около 1 mCu) был осажден на серебряный диск ϕ 5 мм. Диафрагма толщиной 0,1 мм, расположенная впереди препарата, имела отверстия ϕ 4 мм. Препарат располагался на держателе, который мог перемещаться в горизонтальном направлении. Облучение производилось только в момент измерения. В остальное время между отодвинутым препаратом и сцинтиллятором (образцом) находился экран *3*, перемещение которого осуществлялось поворотом рукоятки (*3'*) с пружиной для фиксации обоих рабочих положений. Такой способ возбуждения позволял, во-первых, избежать повреждения образцов α-излучением [15], во-вторых, исключить влияние люминесценции воздуха [16—18] и, в-третьих, в одном опыте измерять температурную зависимость для α- и γ-возбуждения. Препарат Co^{60} активностью около 7 mCu в специальном держателе вставлялся на время измерений в отверстие в держателе образца.

При возбуждении γ-лучами источником ошибок могла бы служить люминесценция светопровода (полиметилметакрилат). По нашим измерениям с ФЭУ-19 эффективный выход люминесценции полиметилметакрилата составляет около 1,6 % от выхода ПС с 1,5 % тетрафенилбутадиена. Легко видеть, что для некоторых ПС с низкой концентрацией добавок и особенно для чистого полистирола люминесценция светопровода составляет заметную величину, так как интегральная доза γ-излучения в свето-

проводе превышает интегральную дозу γ-излучения в образце. Поэтому мы измерили температурную зависимость интенсивности свечения светопровода в отсутствие образца при замене его равным образцом из полиметилметакрилата или дюралюминиевым цилиндром. Во всех трех случаях измерения были проведены по нескольку раз при различных скоростях изменения температуры и дали с интересующей нас точностью совпадающие результаты. В дальнейшем все экспериментальные данные приведены после вычитания этого фона*.

Общий вид установки, применявшейся для исследования фотолюминесценции, показан на рис. 2. Образец *1* в специальном держателе *7* помещали между внутренней и внешней стенками металлического дюара *8*. Применялись держатели двух типов: в одном случае (как показано на рисунке) люминесценция измерялась со стороны возбуждения тонких (0,5 мм) образцов. При этом сзади образца помещался либо полированный дюралюминий, либо зачерненная латунь *6*. Второй держатель был рассчитан для измерений «через толщу» образца. Входное *3* и выходное *4* окна из кварца омывались водой и поддерживались тем самым при температуре, близкой к комнатной, что исключало конденсацию влаги при работе в области низких температур.

Охлаждение образцов ниже комнатной температуры производилось жидким азотом. Скорость охлаждения регулировалась глубиной погружения держателя (рис. 1, деталь *5*) или количеством азота, заливаемого в металлический дюар (рис. 2). Большая масса охлаждаемых деталей исключала резкие скачки температуры образцов. Нагрев до температуры 5—8° происходил за счет теплообмена с воздухом помещения. В случае радиолюминесценции скорость нагрева регулировалась при помощи дюара. Для металлического дюара она сама по себе была небольшой. Дальнейший нагрев производился водой. Скорость изменения температуры обычно лежала в пределах $1 \div 5$ град $мин^{-1}$, а во время самого измерения была еще меньше.

Образцы пластмассовых сцинтилляторов имели стандартные размеры — диаметр 16 и высоту 10 или 0,5 мм — и полированную поверхность. Удовлетворительный оптический контакт со светопроводом достигался за счет полировки соответствующих поверхностей. При измерении на установке рис. 2 светопровод не применялся.

Результаты измерений

Большинство исследований было выполнено для ПС с добавками 1,1′,4,4′-тетрафенилбутадиена-1,3, 1,3,5-трифенилпиразолина - Δ^2 и антрацена. Концентрация добавок лежала в пределах $1 \cdot 10^{-4} \div 3 \cdot 10^{-2}$ (по весу). Кроме того, был исследован чистый полистирол. В табл. 1 приведены результаты измерений технической эффективности некоторых ПС в зависимости от температуры. Брались образцы толщиной 10 мм и ф 16 мм. Возбуждение люминесценции производилось γ-лучами Co^{60}. Интенсивности свечения измерялись фотоумножителем ФЭУ-19. Более полное изложение экспериментальных результатов дано ниже.

Чистый полистирол

На первой установке (рис. 1) была измерена температурная зависимость интенсивности свечения образцов из чистого полистирола при возбуждении α-частицами и γ-лучами, а на второй установке (рис. 2)— при возбуждении β-частицами и линией $\lambda = 253{,}7$ mμ. Для всех четырех возбуждающих излучений получены совпадающие результаты.

* Легко видеть, что при этом также было учтено прямое действие γ-лучей на фотоумножитель.

Увеличение интенсивности свечения с понижением температуры может быть связано как с увеличением выхода люминесценции, так и с уменьшением самопоглощения, которое для исследовавшихся образцов составляет около 70 %. Эти два эффекта были разделены и было показано, что выходы фото- и радиолюминесценции полистирола одинаковым образом зависят от температуры [19]. Зависимость квантового выхода флуоресценции полистирола от температуры выражается следующими цифрами:

T,°K =	110,	130,	170,	210,	250,	290,	330,	350;
q =	0,21,	0,20,	0,17,	0,14,	0,12,	0,10,	0,07,	0,06.

По определению квантовый выход

$$q = \frac{K_л}{K_e + K_i},$$

где K_e и K_i — соответственно вероятности испускания фотона и внутримолекулярной безызлучательной дезактивации. Если принять, что K_e не зависит от температуры [4, 20], то температурная зависимость вероятности внутримолекулярного тушения может быть легко найдена. До $T \sim 280°$ К

$$\frac{K_i}{K_e} = Ae^{aT},$$

где $A = 2{,}00$ и $a = 0{,}0053$ град$^{-1}$, что соответствует результатам, полученным для паров органических веществ [4]. Для более высокой температуры отношение K_i/K_e растет быстрее. Это может быть связано либо с уменьшением K_e [21], либо с некоторыми новыми физико-химическими явлениями, имеющими место в полистироле (см. стр. 55).

Пластмассовые сцинтилляторы с трифенилпиразолином (ТФП)

Температурная зависимость внешнего выхода люминесценции ПС с ТФП существенно отличается от зависимости, полученной для чистого полистирола [19]. Отличие состоит в том, что кривая $I(T)$ для ПС значи-

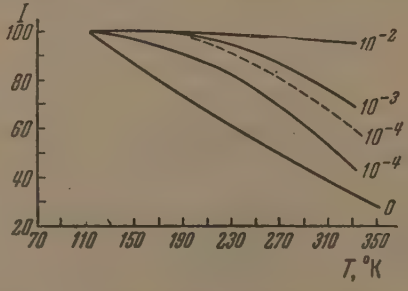


Рис. 3. Зависимость интенсивности свечения ПС с ТФП при возбуждении γ-лучами от температуры и концентрации добавки к полистиролу. Числа на кривых — весовая концентрация добавки (г г$^{-1}$); пунктирная кривая — для α-возбуждения. Интенсивность свечения при $T = 110°$ К принята за 100

тельно положе, чем для полистирола (рис. 3); при этом с ростом концентрации добавки уменьшается крутизна температурной зависимости интенсивности свечения. Кроме того, относительный ход $I(T)$ зависит от рода возбуждающего излучения. Практически полная независимость внешнего выхода фотолюминесценции от температуры при возбуждении $\lambda = 366$ mμ [19] означает, что найденная нами температурная зависимость для трех других излучений (γ-, α- и $\lambda = 254$ mμ) должна быть связана с температурной зависимостью квантового выхода полистирола и механизмом миграции энергии в ПС. Обнаруженный концентрационный эффект сразу же приводит к выводу о наличии безызлучательной миграции энергии возбуждения от полистирола к ТФП. Вместе с тем, этот эффект невозможно объяснить, если исходить из допущения только безызлуча-

тельной миграции; необходимо допустить наряду с этим механизмом также и фотонный механизм, относительная роль которого должна возрастать по мере уменьшения концентрации ТФП [19].

ПС с тетрафенилбутадиеном (ТФБ)

Температурный ход интенсивности свечения сцинтилляторов с ТФБ, так же как и для ПС и ТФП, зависит от концентрации добавки и рода возбуждающего излучения. В этом случае, кроме того, имеет место ясно выраженное падение интенсиности радиолюминесценции в области низких температур, особенно для ПС с более высокой концентрацией добавки (рис. 4 и табл. 1). Сравнение с результатами, полученными для ПС с ТФП, показывает, что температурная зависимость интенсивности све-

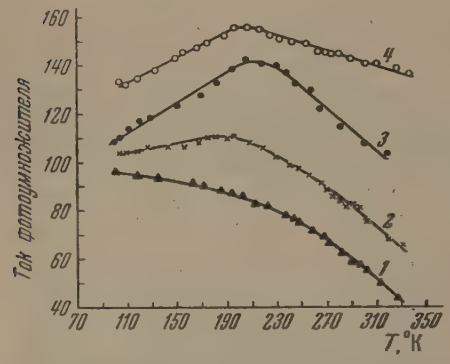


Рис. 4. Зависимость интенсивности свечения ПС с ТФБ от температуры и концентрации добавки. Концентрация добавки: *1* — $1 \cdot 10^{-4}$, *2* — $6 \cdot 10^{-4}$, *3* — $1 \cdot 10^{-2}$, *4* — $3 \cdot 10^{-2}$ г $г^{-1}$. Возбуждение α-частицами

чения ПС с ТФБ (для температур, превышающих область появления спада) значительно слабее, чем в случае чистого полистирола, но сильнее,

Таблица 1

Эффективность пластмассовых сцинтилляторов в зависимости от температуры

Люминесцирующая добавка	Концентрация 10^{-4} г $г^{-1}$	Относительная эффективность при температуре, °K					
		100	140	190	240	290	340
Чистый полистирол	—	52	41	32	24	17	11
1,1′, 4,4′-Тетрафенилбутадиен-1,3 (ТФБ)	1,5	98	106	110	108	100	78
p-Терфенил + + ТФБ	3 и 0,05	134	134	133	132	122	108
1,3,5-Трифенилпиразолин-Δ^2	1,0	104	103	102	101	100	92
Антрацен	3,0	53	49	43	37	30	23

чем для ПС с ТФП. Последнее обстоятельство связано с тем, что для ТФБ в полистироле имеет место температурное тушение флуоресценции.

ПС с антраценом

Для этих ПС концентрационный эффект выражен слабее, чем для двух предыдущих типов сцинтилляторов. Для области температур выше 180 К температурный ход $I(T)$ для α- и γ-возбуждения мало различается (рис. 5). Эти результаты можно было бы рассматривать как подтверждение точки зрения о фотонном механизме миграции энергии от полистирола к антрацену [22]. Однако такой вывод представляется преждевременным. Внешний выход фотолюминесценции антрацена в полистироле весьма

сильно зависит от температуры, как это можно видеть по результатам измерения $I(T)$ при возбуждении $\lambda = 313$ mμ (рис. 6). При фотонной миграции энергии возбуждения следовало бы ожидать, что температурный ход $I(T)$ радиолюминесценции ПС будет значительно круче, чем в случае чистого полистирола. В действительности этого нет. Следовательно, и в данном случае основной механизм миграции энергии возбуждения также безызлучательный. Концентрационный эффект, имеющий место при непосредственном возбуждении антрацена (рис. 6), может быть понят следующим образом. При комнатной температуре основная доля внешней люминес-

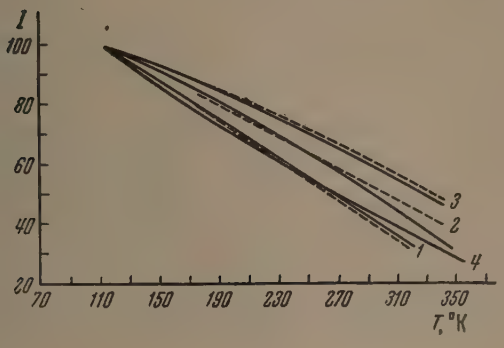


Рис. 5

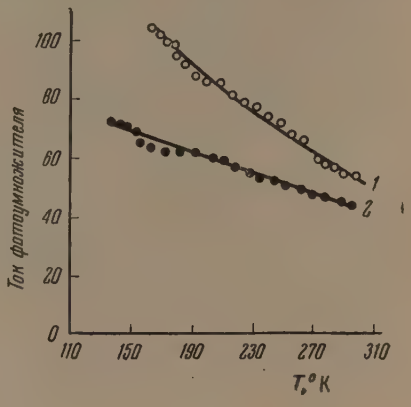


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость интенсивности свечения ПС с антраценом от температуры и концентрации добавки: *1* — $1 \cdot 10^{-4}$, *2* — $1 \cdot 10^{-3}$, *3* — $1 \cdot 10^{-2}$ г г$^{-1}$; сплошные кривые — для γ-возбуждения, пунктирные — для α-возбуждения; *4* — кривая относительной величины квантового выхода полистирола

Рис. 6. Зависимость интенсивности свечения ПС с антраценом от температуры и концентрации добавки: *1* — $1 \cdot 10^{-3}$, *2* — $3 \cdot 10^{-2}$ г г$^{-1}$. Возбуждение $\lambda = 313$ mμ. Измерение «через толщу» образцов

ценции при концентрации антрацена 3 % лежит в области $\lambda = 430$ mμ, а при 0,1 % — в области $\lambda = 410$ mμ. Более сильная температурная зависимость коротковолновых полос спектра флуоресценции антрацена [23] приводит к более крутому ходу $I(T)$ для ПС с низкой концентрацией антрацена.

Дальнейшие исследования температурной зависимости

Приведенные ранее данные были получены при понижении температуры. Повышение температуры предварительно охлажденных образцов сопровождается рядом новых эффектов.

При исследовании зависимости пропускаемости полистирола от температуры было обнаружено, что при нагревании предварительно охлажденного образца пропускаемость резко падает в интервале температур 200÷210° К. Это падение имеет временный характер и исчезает при дальнейшем повышении температуры. Измерялась пропускаемость $\lambda = 310$ mμ. Опыты показали, что точно такой же эффект имеет место для $\lambda = 410$ mμ. В дополнение к первому падению пропускаемости было обнаружено второе — вблизи 270° К, появляющееся только в случае быстрого повышения температуры. Естественно предположить, что падение пропускаемости видимого света должно быть связано с появлением внутреннего рассеяния в полистироле. Для проверки было измерено рассеяние под углом 90°. Результаты опытов подтверждают правильность сделанного предположения. Эффект имеет место для всех типов ПС. Рассеяние, по-видимому, связано с какими-то фазовыми превращениями в полистироле. Отсутствие эффекта при охлаждении и его появление при нагреве может быть понято как результат различной скорости прямого и обратного превращения

(в условиях наших экспериментов). Во всяком случае наличие каких-то изменений в состоянии полистирола должно привести и действительно приводит к усложнению всей картины температурного хода интенсивности свечения ПС. Для примера на рис. 7 приведены результаты, полученные при трехкратном последовательном изменении температуры ПС с 3 % тетрафенилбутадиена. Люминесценция возбуждалась α-частицами. Кроме появления максимумов и минимумов на кривой $I(T)$ для возрастающих температур, следует также отметить резкое падение интенсивности свечения при $T > 340°$ К. Это падение после первого повышения температуры полностью не восстанавливается при последующем снижении температуры и приводит тем самым к уменьшению выхода люминесценции ПС.

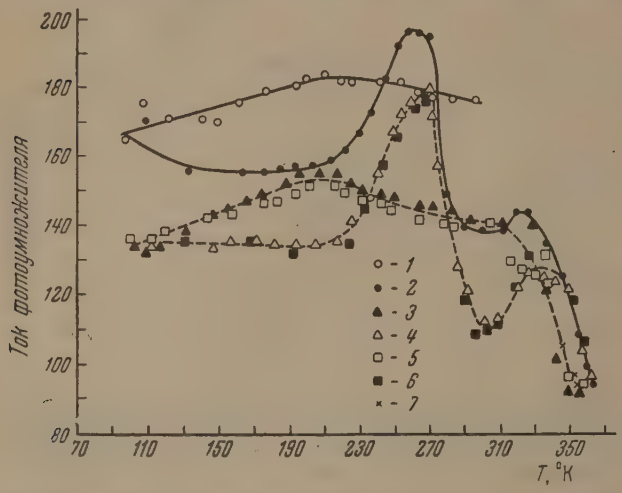


Рис. 7. Зависимость интенсивности свечения ПС с 0,03 г г$^{-1}$ тетрафенилбутадиена от температуры: *1* — 1-е охлаждение, *2* — 1-е нагревание, *3* — 2-е охлаждение, *4* — 2-е нагревание, *5* — 3-е охлаждение, *6* — 3-е нагревание, *7* — 4-е охлаждение. Возбуждение α-частицами

Интенсивности свечения при втором и третьем цикле изменения температуры мало различаются. Точно такая же картина наблюдается и при возбуждении γ-лучами. В результате опытов при постепенном увеличении области изменения температуры удалось установить, что необратимое падение при $T > 340°$ К связано только с нагреванием образца и не зависит от того, охлаждался образец до низких температур или не охлаждался. Максимум при 260—270° К и минимум при ~300° *К* появляются, если образец был охлажден до ~230° или ниже. Для ПС с ТФБ температура появления максимума и минимума на кривой $I(T)$, а также относительная высота максимума и глубина минимума мало зависят от концентрации добавки. Аналогичное положение имеет место и для ТФП. Для чистого полистирола кривые нагревания лежат несколько выше кривых охлаждения и имеют только по одному ясно выраженному максимуму при ~260° К. При высоких температурах также имеет место необратимое падение выхода.

Выяснение механизма процессов, происходящих в ПС и обусловливающих описанные выше явления, требует специальных исследований. В плане вопросов, обсуждаемых в данной работе, весьма существенно, что, несмотря на значительные различия в абсолютных величинах интенсивности свечения ПС при первом и последующих охлаждениях, относительный ход кривых $I(T)$ заметно не изменяется. Это обстоятельство оправдывает метод анализа экспериментальных данных, примененный в предыдущих пунктах этого раздела.

Обсуждение полученных результатов

Экспериментальные результаты, полученные при исследовании температурного тушения люминесценции ПС, с несомненностью свидетельствуют о наличии безызлучательной миграции энергии возбуждения от олистирола к добавкам. Этот факт, так же как и независимость темпе-

ратурного тушения люминесценции чистого полистирола от рода возбуждающего излучения, находится в противоречии с теорией радиолюминесценции Биркса (первичные фотоны, фотонный каскад, флуоресценция) [24, 25]. Поэтому представляло интерес выполнить независимое определение эффективности миграции энергии возбуждения в ПС и сравнить результаты такого определения с результатами, полученными при исследовании температурного тушения. Подробное описание методики и результатов определения эффективности переноса (P) энергии возбуждения от полистирола к люминесцирующим добавкам приведено в нашей работе [26]. На основании данных этой работы можно вычислить эффективность миграции энергии для интересующих нас ПС при возбуждении β-частицами. Соответствующие результаты для комнатной температуры приведены в табл. 2. Так как при чисто фотонном механизме миграции $P \leqslant q_1$ (= 0,09), то из таблицы сразу же следует, что в ПС имеет место безызлучательная миграция энергии, эффективность которой возрастает с концентрацией добавки. Вместе с тем, суммарная эффективность миграции при малых концентрациях добавок значительно меньше единицы, следовательно, наряду с безызлучательным переносом энергии возбуждения существенную роль играет перенос за счет поглощения добавкой фотонов, испускаемых полистиролом. Эти выводы находятся в качественном соответствии с приведенными выше результатами исследования температурного тушения. Строгое количественное сопоставление затруднено вследствие зависимости эффективности миграции от температуры (например за счет изменения спектров поглощения и испускания). Эта зависимость пока что не изучена.

Таблица 2

Эффективность миграции энергии от полистирола к люминесцирующим добавкам при возбуждении β-частицами (при комнатной температуре)

Концентрация добавки, г на г полистирола	Добавка		
	трифенилпиразолин	тетрафенилбутадиен	антрацен
$1 \cdot 10^{-4}$	—	0,11	—
$3 \cdot 10^{-4}$	—	0,18	0,18
$1 \cdot 10^{-3}$	0,22	0,23	0,20
$3 \cdot 10^{-3}$	0,32	0,36	0,27
$1 \cdot 10^{-2}$	0,52	0,53	0,43
$3 \cdot 10^{-2}$	0,60	0,60	—

Длительное свечение при низких температурах

При низких температурах ($T \leqslant 150°$ К) люминесценция ПС с тетрафенилбутадиеном содержит медленно затухающие компоненты [27]. Мы провели измерение кривых затухания для интервала времени 5 сек ÷ 50 мин для чистого полистирола и ПС с различными добавками при возбуждении γ-лучами Co^{60}. Закон затухания не зависит от люминесцирующей добавки (чистый полистирол, пластмассовые сцинтилляторы с тетрафенилбутадиеном, трифенилпиразолином, антраценом, дифенилоксазолом) и существенно отличается от простой экспоненты (рис. 8). Начальная интенсивность свечения возрастает с понижением температуры, а скорость затухания уменьшается (табл. 3). Было далее установлено, что нагревание образцов ПС после длительного облучения γ-лучами приводит

Таблица 3

Длительность свечения ПС с тетрафенилбутадиеном (0,03 г $г^{-1}$) при низкой температуре и при возбуждении γ-лучами Co^{60}

T, °К	Длительность возбуждения, мин	Начальная интенсивность свечения, I_0*	Время падения интенсивности, мин	
			в 2 раза	в 5 раз
129	4	37	0,15	0,58
110	4	70	0,25	0,96
93	4	100	0,46	2,0
83	21	140	0,68	4,3

* I_0 — через 5 сек после удаления источника γ-лучей.

к появлению температурного свечения, максимальная интенсивность которого достигается при $T \approx 120°$ К (независимо от рода люминесцирующей добавки) (рис. 9).

Первый вывод, который следует сделать из приведенных данных, состоит в том, что длительное свечение и температурное высвечивание определяются какими-то процессами в самом полистироле, а не в люминесцирующих добавках. Как известно, длительное свечение органических веществ обычно связано с переходами из метастабильного (триплетного) состояния молекул в их основное (синглетное) состояние либо непосредственно, либо через лабильные состояния молекул. В обоих случаях закон затухания фосфоресценции экспоненциальный. Форма кривых температурного высвечивания определяется при этом уравнением Рандалла — Уилкинса [28]. В нашем случае ни закон затухания, ни форма кривых температурного высвечивания не соответствуют предположению о переходах с метастабильных уровней. В связи с этим весьма важен тот факт, что длительное облучение ПС линией ртути $\lambda = 253{,}7$ mμ при температуре 83° К не привело к появлению заметного температурного высвечивания, а длительное свечение исчезало очень быстро (~40 сек). Его интенсивность через 10 сек после

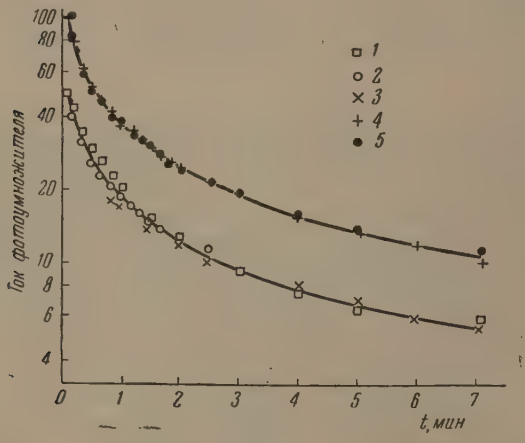


Рис. 8

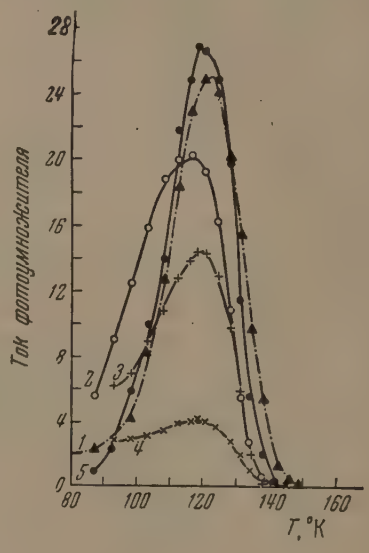


Рис. 9

Рис. 8. Затухание длительного свечения ПС при возбуждении γ-лучами в течение 12 мин при температуре 93° К. Люминесцирующие добавки: *1* — 0,03 г г$^{-1}$ ТФБ, *2* — 0,015 г г$^{-1}$ дифенилоксазола, *3* — 0,01 г г$^{-1}$ антрацена, *4* — 0,01 г г$^{-1}$ ТФП, *5* — чистый полистирол. Нормирующие множители: 0,06, 0,72, 2,2, 1,8, 2,0 соответственно

Рис. 9. Кривые температурного высвечивания ПС при возбуждении γ-лучами в течение 12 мин при 93°К; начало нагревания через 7 мин после съема γ-источника, скорость нагревания ~8 град мин$^{-1}$. Люминисцирующие добавки: *1*—10^{-4} г г$^{-1}$ ТФБ (×0,5), *2*—0,015 г г$^{-1}$ дифенилоксазола (×0,5), *3*—0,01 г г$^{-1}$ ТФП, *4*—0,01 г г$^{-1}$ антрацена, *5* — чистый полистирол (через 50 мин)

прекращения возбуждения составляла около 0,4% от интенсивности кратковременного свечения. При возбуждении γ-лучами соответствующее число равно 3% (даже при более высокой температуре: 83 и 93° К соответственно). Следовательно, большая доля длительного свечения и температурное высвечивание ПС связаны со спецификой взаимодействия понизующего излучения с веществом ПС. Возможно, что эти явления связаны с рекомбинацией радикалов, образующихся в полистироле при воздействии γ-излучения. Более низкая интенсивность длительного свечения и температурного высвечивания при возбуждении α-части-

цами [27] объясняется тем, что в следе α-частицы возникает весьма значительное повышение температуры, способствующее очень быстрой рекомбинации радикалов.

Цитированная литература

1. Левшин В. Л., Фотолюминесценция жидких и твердых веществ.— Гостехиздат, М.— Л., 1951.
2. Förster Th., Fluoreszenz organischer Verbindungen.— Göttingen, 1951.
3. Кундзич Г. А., Шишловский А. А., ДАН СССР, **97**, 429, 1954.
4. Непорент Б. С., ЖФХ, **21**, 1111 (1947).
5. Непорент Б. С., Изв. АН СССР, Серия физич., **15**, 533 (1951).
6. Непорент Б. С., Борисевич Н. А., ДАН СССР, **94**, 447 (1954).
7. Classen R. S., Boom R. W., Phys. Rev. **75**, 331 (1949).
8. Irvine J. W., Nucleonics, **10**, *3*, 32 (1952).
9. Liebson S. H., Keller J. W., Phys. Rev., **78**, 305 (1950).
10. Liebson S. H., Farrar R. T., Phys. Rev., **79**, 733 (1950).
11. Liebson S. H., Nucleonics, **10**, *3*, 32 (1952).
12. Liebson S. H., Nucleonics, **10**, 7, 41 (1952).
13. Sangster R. K., Irvine J. W., J. Chem. Phys., **24**, 670 (1956).
14. Андреещев Е. А., Барони Е. Е., Ковырзина К. А., Пани И. Э., Розман И. М., Шония В. М., ПТЭ, *1*, 32 (1956).
15. Розман И. М., Циммер К. Г., Атомная энергия, **2**, 54 (1957).
16. Birks J. B., King J. W., Proc. Phys. Soc., **B66**, 81 (1953).
17. Birks J. B., Little W. A., Nature, **174**, 82 (1954).
18. Ortner G., Salim S., Nature, **169**, 1060 (1952).
19. Розман И. М., Опт. и спектр., **2**, 480 (1957).
20. Непорент Б. С., Степанов Б. И., УФН, **43**, 380 (1951).
21. Степанов Б. И., УФН, 58, 3 (1956).
22. Koski W. S., Phys. Rev., 82, 230 (1951).
23. Pesteil P., Barbaron M., J. Phys. et Radium, **15**, 92 (1954).
24. Birks J. B., Phys. Rev., **94**, 1567 (1954).
25. Биркс Д., Сцинтилляционные счетчики.— ИЛ, М., 1955.
26. Розман И. М., Диссертация.— Сухуми, 1957.
27. Розман И. М., ЖЭТФ, **28**, 251 (1955).
28. Randall J. T., Wilkins M. H. F., Proc. Roy. Soc., **A184**, 366 (1945).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

И. М. РОЗМАН

ПОВРЕЖДЕНИЕ ПЛАСТМАССОВЫХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ ИОНИЗУЮЩИМИ ИЗЛУЧЕНИЯМИ. II *

1. Под воздействием ионизующих излучений в органических веществах происходит ряд химических превращений [1]. В люминесцирующих веществах эти превращения сопровождаются изменением сцинтилляционных свойств, в частности уменьшением выхода люминесценции. Так, при облучении кристаллического антрацена α-частицами Po^{210} интенсивность сцинтилляций

$$S = \frac{S_0}{1 + A_\alpha N}, \qquad (1)$$

где N — общее число α-частиц, упавших на поверхность кристалла с начала облучения (в расчете на 1 см²), $A_\alpha = 1{,}0 \cdot 10^{-11}$ см² [2]. Такая же зависимость S от N была получена при облучении α-частицами других органических монокристаллов [3], а также при облучении антрацена электронами [4, 5] и протонами [6].

Формула (1) аналогична формуле, описывающей тушение флуоресценции антрацена примесью тетрацена или акридина [7, 8]:

$$L = \frac{L_0}{1 + KX}, \qquad (2)$$

где X — относительная молекулярная концентрация примеси, K — относительная вероятность захвата экситона (мигрирующего кванта энергии возбуждения) молекулой примеси. Так как для не слишком больших доз излучения относительная концентрация поврежденных молекул (продуктов повреждения) пропорциональна дозе, то формула (1) может быть объяснена точно таким же образом [2].

2. Нами исследовалась кинетика повреждения сцинтилляторов из полистирола с добавкой 1,1′,4,4′-тетрафенилбутадиена (ТФБ) и с добавками p-терфенила (рТ) + ТФБ [9] при их облучении α-частицами Po^{210} и β-частицами $Ce^{144} - Pr^{144}$. Методика исследований и основные экспериментальные результаты приведены в работе [10]. Для всех образцов наблюдается уменьшение интенсивности свечения с ростом дозы излучения, полученной сцинтиллятором. Одновременно, хотя и более медленно, происходит уменьшение пропускания света собственной люминесценции (образцы желтеют).

Интенсивность свечения измерялась по среднему току фотоэлектронного умножителя ФЭУ-19 при постоянных условиях возбуждения и регистрации. Ток фотоумножителя после получения образцом дозы D

$$I(D) = \text{const} \int n_\lambda(D) f_\lambda d\lambda, \qquad (3)$$

где $n_\lambda(D)$ — внешний спектр свечения сцинтиллятора и f_λ — относительная квантовая чувствительность фотокатода умножителя. Отличие $n_\lambda(D)$

* Часть I см. в журнале «Атомная энергия», 1, 54 (1957).

от спектра при нулевой дозе, $n_\lambda(0)$, обусловлено, вообще говоря, следующими причинами: а) уменьшением выхода люминесценции, $B(D)$; б) дополнительным поглощением в продуктах повреждения, $1 - t_\lambda(D)$; в) возможным изменением спектра люминесценции [11].

У исследованных нами сцинтилляторов не было обнаружено существенных изменений спектров. Следовательно,

$$n_\lambda(D) = \frac{B(D)}{B_0} n_\lambda(0)\, t_\lambda(D). \qquad (4)$$

На основании (3) и (4) легко получить:

$$\frac{B(D)}{B_0} = \frac{I(D)}{I_0} \cdot \frac{\int n_\lambda(0) f_\lambda d_\lambda}{\int n_\lambda(0) f_\lambda t_\lambda(D)\, d\lambda}.$$

На опыте измерялись величины $I_0, I(D)$ и $T_\lambda(D)$ — пропускание полной толщины образцов. Количественная взаимосвязь t_λ и T_λ определяется

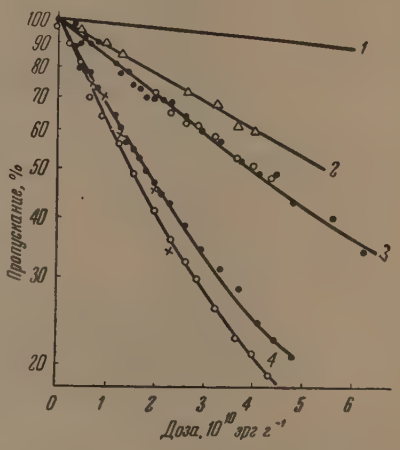


Рис. 1. Зависимость пропускания света полистиролом от дозы α-излучения: *1* — для люминесценции ТФБ $\lambda_{max} = 445$ mμ; *2* — для $\lambda = 366$ mμ; *3* — для люминесценции полистиролового сцинтиллятора толщиной 5 мм $\lambda_{max} = 340$mμ; *4* — то же, но при толщине 0,5 мм и $\lambda_{max} = 310$ mμ (+ — пропускание для $\lambda = 313$ mμ, ○ и ● — для двух образцов)

пространственным распределением продуктов повреждения и возбужденных центров свечения. Для геометрических условий наших экспериментов получаются следующие приближенные соотношения:

а) при возбуждении тем же излучением, которым вызвано повреждение,

$$\frac{B(D)}{B_0} \approx \frac{I(D)}{I_0} \cdot \frac{\ln 1/T}{1-T}; \qquad (5а)$$

б) при возбуждении α-частицами Po^{210} и повреждении β-излучением $Ce^{144} - Pr^{144}$

$$\frac{B(D)}{B_0} \approx \frac{I(D)}{I_0} T^{-0,92}; \qquad (5б)$$

в) при возбуждении линий $\lambda = 254$ mμ независимо от повреждающего излучения

$$\frac{B(D)}{B_0} = \frac{I(D)}{I_0} T^{-1}. \qquad (5в)$$

Последнее относится и к случаю возбуждения сцинтиллятора с 1,5% ТФБ линией $\lambda = 366$ mμ. В связи с некоторой неточностью поправок на дополнительное поглощение в дальнейшем мы рассматриваем $B(D)$ только для таких доз, при которых эти поправки еще не очень велики.

3. Дополнительное поглощение света в облученном полистироле уменьшается с увеличением длины волны (рис. 1), что находится в качественном соответствии с результатами, полученными при облучении технического полистирола γ- и рентгеновыми лучами [12]. При этом для всех длин волн

пропускание T (D) следует простому экспоненциальному закону (для $T \geqslant \geqslant 0{,}4$), т. е. коэффициент дополнительного поглощения пропорционален дозе (см. табл. 1)

$$\mu_\lambda = K_\lambda D.$$

Дополнительное поглощение света люминесценции ТФБ в полистироле с добавками такое же, как и в чистом полистироле. Следовательно, можно считать, что процессы радиационного повреждения, продукты которых обусловливают дополнительное поглощение, протекают одинаковым образом в этих различных сцинтилляторах.

Дополнительное поглощение в сцинтилляторах, облученных β-частицами, также описывается экспоненциальным законом, однако при этом ясно обнаруживаются два новых явления (рис. 2). Во-первых, во время длительных перерывов в облучении пропускание частично восстанавливается (образцы хранились в темноте при комнатной температуре). Во-вторых, в начальный период облучения (после перерывов) пропускание

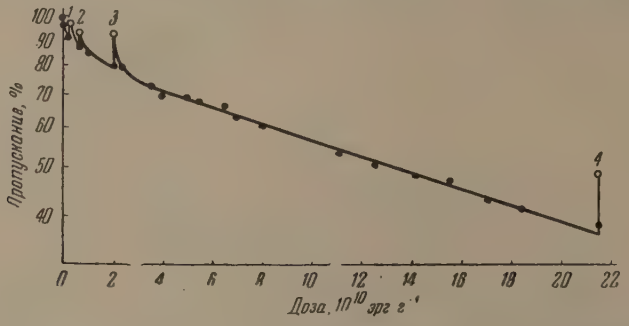


Рис. 2. Зависимость пропускания света собственной люминесценции полистироловым сцинтиллятором с 1,5% ТФБ от дозы β-излучения. Кружками отмечены места перерывов в облучении: *1* — 18 час, *2* — 16 час, *3* — 73 час, *4* — 12 дней

уменьшается несколько быстрее*. После достижения «равновесия» коэффициент дополнительного поглощения для люминесценции ТФБ

$$\mu = K_\beta D,$$

где $K_\beta = 7{,}6 \cdot 10^{-11}$ г эрг$^{-1}$ см$^{-1}$, т. е. в 8 раз меньше, чем при облучении α-частицами (табл. 1).

Таблица 1

Дополнительное поглощение света в полистироле, облученном α-частицами Po^{210}
$\mu_\lambda = K_\lambda D$ (см$^{-1}$)

λ, mμ	313	$\lambda_{max} \approx 340$	336	$\lambda_{max} \approx 445$
K_λ, г эрг$^{-1}$ см$^{-1}$	$11 \cdot 10^{-9}$	$4{,}6 \cdot 10^{-9}$	$3{,}4 \cdot 10^{-9}$	$6{,}0 \cdot 10^{-10}$

4. Выход α-люминесценции полистирола при его повреждении α-частицами для доз $D \lesssim 5 \cdot 10^{10}$ эрг г$^{-1}$ подчиняется формуле (рис. 3)

$$B(D) = \frac{B_0}{1 + A_0 D}, \qquad (6)$$

где $A_0 = 2{,}36 \cdot 10^{-10}$ г эрг$^{-1}$, т. е. изменяется по тому же закону, что и выход органических монокристаллов. Однако радиационная устойчивость

* При облучении α-частицами оба эффекта выражены значительно слабее и во многих случаях лежали внутри границ точности измерений.

полистирола (в обсуждаемом смысле) примерно в 40 раз больше, чем антрацена [3].

Вид кривых $B_\alpha(D)$ для полистирола с добавками существенно отличается от (6). Начальные участки примерно до $B = 0{,}3\,B_0$ или $D \sim 1 \cdot 10^{10}$ эрг г$^{-1}$ хорошо следуют экспоненциальной зависимости

$$B_\alpha(D) = B_0 e^{-AD}, \qquad (7)$$

где $A = 7{,}7 \cdot 10^{-11}$ г эрг$^{-1}$ для сцинтиллятора с 1,5% ТФБ (рис. 4, кривая *2*) и $A = 1{,}23 \cdot 10^{-10}$ г эрг$^{-1}$ для сцинтиллятора с 2,5% pT + 0,01 ÷ ÷ 12% ТФБ.

5. Значительное уменьшение интенсивности свечения чистого полистирола с ростом дозы (после введения поправок на дополнительное поглощение) свидетельствует о том, что роль продуктов повреждения не сводится только к поглощению фотонов, испускаемых полистиролом. Далее,

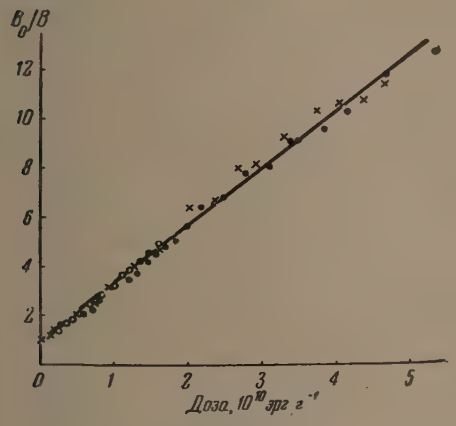


Рис. 3

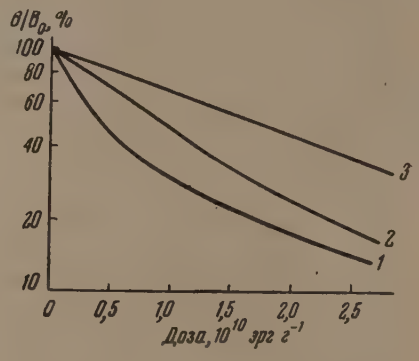


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость выхода люминесценции полистирола от дозы α-излучения (точки для трех образцов)

Рис. 4. Сравнение зависимости выхода люминесценции пластмассовых сцинтилляторов от дозы α-излучения и вида возбуждения: *1* — чистый полистирол, α-возбуждение; *2* — сцинтиллятор с 1,5% ТФБ, α-возбуждение; *3* — то же, возбуждение $\lambda = 366$ mμ

при малых дозах весовая концентрация этих продуктов заведомо недостаточна для поглощения существенной доли энергии возбуждающего ионизующего излучения. Следовательно, необходимо принять, что продукты радиационного повреждения вызывают тушение люминесценции полистирола. Найденная зависимость от дозы (6) позволяет считать, что механизм этого тушения подобен механизму тушения в антрацене и состоит в конкуренции между процессами испускания фотонов возбужденными молекулами полистирола и переноса (миграции) энергии возбуждения к поврежденным молекулам, в которых она рассеивается (в тепловые колебания).

В полистироле с добавками люминесцирующих веществ дело обстоит сложнее. Эффективность миграции энергии от полистирола к поврежденным молекулам будет несколько снижена из-за наличия конкурирующего процесса — переноса энергии к молекулам добавки. Можно предположить, что тушение люминесценции молекул добавки будет определяться главным образом «статическим» механизмом в смысле теории Перрена [13], ибо спектр люминесценции добавок лежит в области сравнительно слабого поглощения тушителя. Особенно это относится к тетрафенилбутадиену.

В связи с этим большой интерес представляют результаты следующего опыта. По мере возрастания дозы α-излучения, полученной сцинтиллятором с 1,5% ТФБ, измерялась интенсивность его флуоресценции при возбуждении $\lambda = 366$ mμ. Полученные результаты (после введения поправок на дополнительное поглощение) представлены на рис. 4 (кривая *3*):

$$B_1(D) = B_{10}e^{-\alpha_1 D},$$

где $\alpha_1 = 4{,}1 \cdot 10^{-11}$ г эрг$^{-1}$.

В соответствии со сделанным предположением следовало бы ожидать

$$B_1(D) = B_{10}\frac{C\varepsilon}{C\varepsilon + C_d\varepsilon_d}e^{-\alpha C_d},$$

где ε и ε_d — коэффициенты поглощения соответственно для $\lambda = 366$ mμ и для C и C_d — концентрации люминесцирующей добавки и продуктов

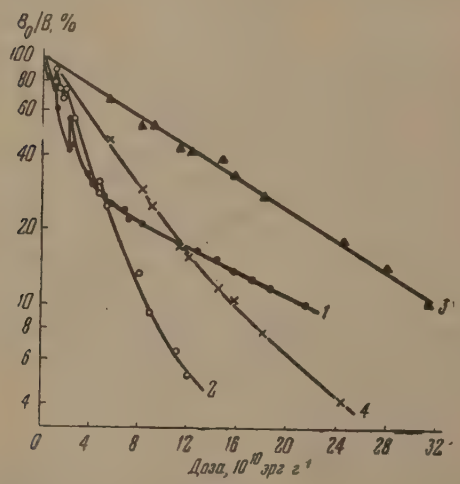


Рис. 5

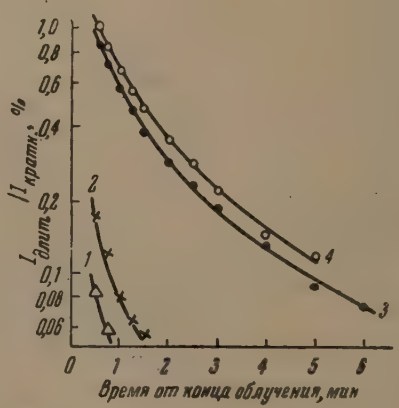


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость относительного выхода люминесценции сцинтиллятора с 1,5% ТФБ от дозы β-излучения и вида возбуждения: *1* — β-частицами, *2* — α-частицами, *3* — $\lambda = 366$ mμ, *4* — $\lambda = 254$ mμ. Скачки на кривых *1* и *2* связаны с перерывами в облучении

Рис. 6. Зависимость соотношения между длительным и кратковременным свечениями сцинтиллятора с 1,5% ТФБ от дозы β-излучения при возбуждении β-частицами. Доза в 10^{10} эрг г$^{-1}$: *1* — 0,35, *2* — 0,70, *3* — 4,0, *4* — 6,5

повреждения (по достижении дозы D). Так как по данным для дополнительного поглощения C_d пропорционально D и $\varepsilon_d C_d$ известно, а

$$C = C_0 e^{-10^{-14}MGD} = C_0 e^{-aD}$$

по определению (M — молекулярный вес, G — выход реакции радиационного повреждения добавки, в молекулах на 100 eV), то

$$B_1(D) = \frac{B_{10}e^{-\alpha_1 D}}{1 + A_1 D e^{aD}}, \qquad (8)$$

где $A_1 = 9{,}1 \cdot 10^{-13}$ г эрг$^{-1}$ ($\varepsilon = 2{,}3 \cdot 10^5$ см^2 г$^{-1}$). Для ТФБ $a = 3{,}6 \cdot 10^{-12}$ G г эрг$^{-1}$. Высокая радиационная устойчивость подобных молекул с сопряженными двойными связями и бензольными кольцами [1] позволяет считать, что $G \sim 1$ или меньше. Следовательно, для интересующих нас доз знаменатель в (8) близок к 1, т. е. результаты обсуждаемого опыта

не противоречат сделанному предположению о характере тушения люминесценции ТФБ.

6. На рис. 5 приведена зависимость выхода люминесценции сцинтиллятора с 1,5% ТФБ от дозы β-излучения $Ce^{144} - Pr^{144}$ при возбуждении люминесценции этими же β-частицами, а также α-частицами Po^{210} и линиями $\lambda = 254$ и 366 mμ. Как и следовало ожидать, при возбуждении $\lambda = 366$ mμ выход уменьшается медленнее, чем при возбуждении α-частицами и $\lambda = 254$ mμ. При этом,

$$B_1 = B_{10}e^{-\beta_1 D},$$

где $\beta_1 = 7{,}3 \cdot 10^{-12}$ г эрг$^{-1}$, т. е. в 6 раз меньше, чем в случае α-облучения (рис. 4), что соответствует результатам, полученным при исследовании дополнительного поглощения. При возбуждении $\lambda = 254$ mμ выход уменьшается медленнее, чем при α-возбуждении. Это связано с частичным поглощением (~30%) ультрафиолетового излучения непосредственно ТФБ. Для больших доз кривая B (D) в случае β-возбуждения положе, чем в случае возбуждения $\lambda = 366$ mμ. Однако это не противоречит предложенному объяснению механизма тушения. В самом деле, на оси абсцисс рис. 5 отложена средняя величина дозы по эффективному пробегу данного возбуждающего излучения. Для короткопробежного излучения (α и УФ) истинная величина дозы практически не отличается от средней. Для β-частиц доза во второй половине сцинтиллятора примерно в 4 раза меньше, нежели доза на передней поверхности. Поэтому при большой величине средней дозы основная доля фотонов люминесценции будет испускаться участками сцинтиллятора, получившими дозу, которая меньше средней величины.

Таблица 2

Повреждение пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола при облучении α-частицами Po^{210}

Люминесцирующая добавка	Концентрация, %	Доза, вызывающая уменьшение выхода в 2 раза, 10^9 эрг г$^{-1}$
Чистый полистирол		4,2
1,1′,4,4′-Тетрафенилбутадиен-1,3 (ТФБ)	1,5	9,0
p-Терфенил + ТФБ	3 0,02	6,1
p-Терфенил + ТФБ	2,5 0,01÷0,12	5,6

Во время длительных перерывов в облучении β-частицами (на рис. 5 отмечены скачками на кривых *1* и *2*) происходит частичное восстановление выхода люминесценции. После перерывов наблюдается более быстрое уменьшение выхода. Аналогичное явление наблюдалось также для катодных лучей [11].

7. Необходимо отметить еще одно явление. При возбуждении β-частицами предварительно облученных сцинтилляторов на основе полистирола появляется длительное свечение, затухающее в течение минут. Затухание не следует экспоненциальному закону (рис. 6), а относительная интенсивность его возрастает с дозой. При возбуждении α-частицами столь длительного свечения не удалось обнаружить. Если оно имеется, то его интенсивность не превышает 1/70 от интенсивности при β-возбуждении (в расчете на одинаковую поглощенную энергию возбуждающего излучения). Аналогичное явление было установлено в работе [14], авторы которой объясняют его образованием F-центров.

8. Радиационная устойчивость некоторых типов пластмассовых сцинтилляторов приведена в табл. 2. Высокая устойчивость при линейной зависимости интенсивности свечения от мощности дозы (до 10^6 эргг$^{-1}$ сек$^{-1}$) позволяет применять эти сцинтилляторы для измерений в весьма сильных полях ионизующего излучения [10].

Цитированная литература

1. Heal H. G. Atomics, 6, 205, 241 (1955).
2. Birks J. B., Black F. A., Proc. Phys. Soc., A64, 511 (1951).
3. Black F. A., Phil. Mag., 44, 263 (1953).
4. Hanle W., Rau K. H., ZS. Physik, 133. 297 (1952).
5. Hengst K., ZS. Naturforsch., 6a, 540 (1951).
6. Gilfrich H. P., ZS. Physik, 145, 241 (1956).
7. Bowen E. J., Mikiewicz E., Nature, 159, 706 (1947).
8. Bowen E. J., Mikiewicz E., Smith F. W., Proc. Phys. Soc., A62, 26 (1949).
9. Андреещев Е. А., Баронн Е. Е., Ковырзина К. А., Пани И. Э., Розман И. М., Шония В. М., ПТЭ, *1*, 32 (1956).
10. Розман И. М., Циммер К. Г., Атомная энергия, 1, 54 (1957); 2, 70(1957).
11. Hinrichs H., ZS. Naturforsch., 9a, 617, 625 (1954).
12. Fowler J. T., Day M. J., Nucleonics, 13, *12*, 52 (1955).
13. Forster Th., Fluoreszenz organischer Verbindungen.— Göttingen, 1951.
14. Pannel J. H., Manning B., J. Chem. Phys., 23, 1368 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Е. А. АНДРЕЕЩЕВ, Е. Е. БАРОНИ, К. А. КОВЫРЗИНА, И. М. РОЗМАН и В. М. ШОНИЯ

ПЛАСТМАССОВЫЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА. II

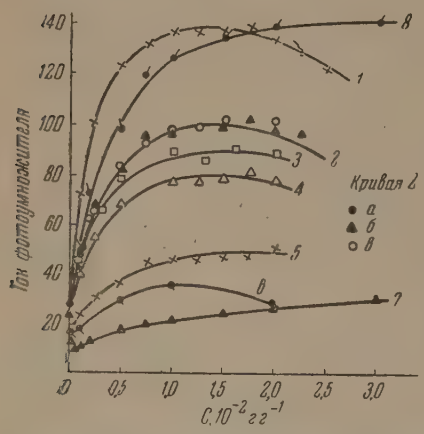
Сцинтилляторы изготовлялись следующим образом. Стеклянная ампула наполовину заполнялась тщательно очищенным от стабилизаторов и примесей и отогнанным под азотом стиролом с добавкой люминесцирующих веществ. Ампула имела длинную отводную трубку, которая служила обратным холодильником в процессе полимеризации. После удаления воздуха при помощи длительного пропускания азота отводная трубка отпаивалась или соединялась с предохранительным клапаном. Полимеризация проводилась в глицериновой бане, причем наполненные ампулы прикреплялись к вибратору (50 Hz), что обеспечивало полное перемешивание. В течение примерно 1 часа температура глицерина поднималась до 150°. При 100—120° производился контроль полноты растворения добавок в стироле. В течение 2 час при 150° происходил экзотермический процесс образования зародышей полимеризата. После этого температура поднималась до 200° и процесс полимеризации доводился до конца за 10 час. Средний молекулярный вес полимеризаторов составлял около 60 000. Далее ампула медленно охлаждалась вместе с баней. Некоторые из этих условий значительно отличаются от обычно применяющихся режимов изготовления пластмассовых сцинтилляторов [1—4].

Люминесцирующие органические добавки, синтезированные в нашей лаборатории, подвергались очень тщательной очистке. После хроматографии на окиси алюминия и испарения растворителей производилась многократная возгонка под высоким вакуумом.

Относительный выход люминесценции измерялся на цилиндрических образцах ϕ 16 мм и высотой 10 мм, изготовленных путем обработки пластмасс на токарном станке. Полировка до совершенно гладкой поверхности производилась осажденным карбонатом кальция со спиртом. Люминесценция возбуждалась β-излучением $Ce^{144} — Pr^{144}$. Интенсивность свечения определялась по среднему току фотоэлектронного умножителя ФЭУ-19 при стандартных условиях возбуждения и измерения. На рисунке показана зависимость интенсивности свечения некоторых пластмассовых сцинтилляторов от концентрации люминесцирующего вещества. При этом эффективность сцинтиллятора с 1,5 г 1,1′,4,4′-тетрафенилбутадиена-1,3 в 100 г полистирола принята за 100. Наибольшей эффективностью с ФЭУ-19 обладают сцинтилляторы с добавкой *p*-терфенила ($\sim 3\%$) и 2,5-дифенилоксазола-1,3 ($\sim 1{,}3\%$).

Приведенные данные не позволяют сделать вполне определенных заключений о выходе радиолюминесценции сцинтилляторов, а также об относительной величине квантового выхода флуоресценции добавок. Для сравнения выходов радиолюминесценции необходимо ввести поправки на спектральную чувствительность регистрирующего прибора и на реабсорбцию в самом образце. После введения первой поправки получается так называемый внешний выход люминесценции, $S_{внеш}$. После введения второй поправки можно получить относительный выход радиолюминесценции, $B_{отн}$, указывающий (с точностью до постоянного множителя), какое

число фотонов испускается в сцинтилляторе в расчете на единицу поглощенной энергии возбуждения. Результаты определения $S_{внеш}$ и $B_{отн}$ приведены в табл. 1 [5]. Наибольшим внешним выходом люминес-



Зависимость эффективности пластмассовых сцинтилляторов от концентрации люминесцирующих добавок (на 1 г полистирола) (образцы толщиной 10 мм, возбуждение β-частицами): *1* — 2,5-дифенилоксазол-1,3; *2* — (*а* — 1,1′,4,4′-тетрафенилбутадиен-1,3, *б* — 1,3,5-трифенилпиразолин-Δ^2, *в* — 1,5-дифенил-3-*п*-(метоксифенил)-пиразолин-Δ^2; *3* — α,β-дифенил-*о*-толуиндол; *4* — 2,4,5-трифенилоксазол-1,3; *5* — 1,5-дифенил-3-стирилпиразолин-Δ^2; *6* — перилен; *7* — антрацен, *8* — *р*-терфенил

ценции обладают сцинтилляторы с *р*-терфенилом в качестве основной добавки и тетрафенилбутадиеном и трифенилпиразолином в качестве смесителей спектра.

Таблица 1

Некоторые характеристики пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола (образцы цилиндрические ϕ 16 мм и высотой 10 мм; возбуждение радиолюминесценции β- или γ-излучением)

Люминесцирующая добавка	Концентрация, 10^{-2} г на 1 г полистирола	Максимум полосы люминесценции, mμ	Относительный выход радиолюминесценции			Квантовый выход флуоресценции, *q*	$\frac{B_{отн}}{q}$
			эффективность ФЭУ-19	$S_{внеш}$	$B_{отн}$		
Флуорантен	1	470	47	55	1,0	0,52	1,9
Антрацен	3	430	30	21	0,4	0,26	1,7
Перилен	1	485	36	60	1,1	0,57	1,9
Аценафтен	1	355	58	26	1,0	0,48	2,1
р-Терфенил (*р*Т)	3	368	140	64	1,1	0,58	1,8
*р*Т + кватерфенил	3+0,1	390	147	82	—	—	—
1,1′4,4′-Тетрафенилбутадиен-1,3 (ТФБ)	1,5	452	100	100	1,0	0,68	1,5
*р*Т + ТФБ	3+0,05	438	122	108	—	—	—
2,3-Дифенил-*о*-толуиндол	1,6	412	90	58	0,7	0,50	1,5
2,3-Дифенил-*р*-толуиндол	1,5	420	84	56	0,7	0,49	1,5
2,3-Дифенилиндол	0,5	418	82	54	0,6	0,52	1,2
1,3,5-Трифенилпиразолин-Δ^2 (ТФП)	1,5	455	100	95	1,1	0,76	1,5
*р*Т + ТФП	2+0,06	440	122	102	—	—	—
1,5-Дифенил-3-(*п*-метоксифенил)-пиразолин-Δ^2	1,3	451	100	100	1,2	0,84	1,4
1,5-Дифенил-3-стирилпиразолин-Δ^2	1,8	496	49	89	1,2	0,76	1,6
2,5-Дифенилоксазол-1,3	1,3	389	137	70	0,9	0,54	1,6
2,4,5-Трифенилоксазол-1,3	1,5	394	80	45	0,6	0,37	1,6
2,5-Дифенилоксдиазол-1,3,4	1,7	358	104	48	0,9	0,47	2,0
Чистый полистирол	—	310	18	8	0,2	0,09	2,4

Это разумеется, зависит от размеров сцинтилляторов. Так, для образцов высотой 20 мм сцинтиллятор с 0,02 г $г^{-1}$ *p*-терфенила и 0,0004 г $г^{-1}$ трифенилпиразолина обладает большей эффективностью, чем сцинтиллятор с 0,03 г $г^{-1}$ *p*-терфенила и 0,0002 г $г^{-1}$ тетрафенилбутадиена как с ФЭУ-19, так и с ФЭУ-С. При этом максимумы полосы люминесценции у них совпадают (табл. 2).

Таблица 2

Эффективность пластмассовых сцинтилляторов с ФЭУ-С (образцы цилиндрические ϕ 16 мм и высотой 20 мм; возбуждение β-излучением Ce^{144}—Pr^{144})

Люминесцирующая добавка	Концентрация, 10^{-3} г $г^{-1}$ стирола	Относительная эффективность
p-Терфенил (*p*T)	3	56
*p*T + кватерфенил	3 + 0,1	79
*p*T + тетрафенилбутадиен	3 + 0,02	100
*p*T + трифенилпиразолин	2 + 0,04	103
Дифенилоксазол	1,3	77

Квантовые выходы флуоресценции добавок в пластмассовых сцинтилляторах (табл. 1) были измерены относительно сцинтиллятора с трифенилпиразолином [6], для которого измерения двумя методами дали [7]

$$q = 0{,}76.$$

Весьма высоким квантовым выходом обладают гетероциклические соединения Δ^2-пиразолины. Особый интерес в классе этих соединений представляет 1,5-дифенил-3-стирилпиразолин-Δ^2, спектр люминесценции которого хорошо соответствует области максимальной чувствительности глаза. Пластмассовые сцинтилляторы с этим веществом являются эффективным средством для визуальной регистрации проникающих излучений.

Известно, что для органических монокристаллов выход радиолюминесценции определяется в основном квантовым выходом флуоресценции [8, 9]. Для пластмассовых сцинтилляторов существенную роль, кроме того, должна играть эффективность переноса энергии возбуждения от полистирола к люминесцирующим добавкам. Отличие величины $B_{отн}/q$ (табл. 1) для сцинтилляторов с добавками от ее значения для чистого полистирола связано с отличием эффективности переноса от 100%.

В заключение, в табл. 2 сопоставлены некоторые характеристики наиболее эффективных из полученных нами пластмассовых сцинтилляторов при использовании их с фотоэлектронным умножителем ФЭУ-С.

Цитированная литература

1. Buck W. L., Swank R. K., Nucleonics, **11**, *11*, 48 (1953).
2. Pichat L., Pesteil P., Clement J., J. chim. phys., **50**, 26 (1953).
3. Wouters L., Nucleonics, **12**, *3*, 26 (1954).
4. Котон М. М., ЖТФ, **26**, 1741 (1956).
5. Розман И. М., Автореферат диссертации.— Сухуми, 1957.
6. Андреещев Е. А., Баронн Е. Е., Ковырзина К. А., Пани И. Э., Розман И. М., Шония В. М., ПТЭ, **1**, 32 (1956).
7. Розман И. М., Опт. и спектр. **2**, 480 (1957).
8. Wright G. T., Proc. Phys. Soc., **A68**, 701 (1955).
9. Чижикова З. А., Галанин М. Д., ЖЭТФ, **30**, 187 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Н. С. ХЛЕБНИКОВ

НОВЫЕ ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ УМНОЖИТЕЛИ

Отправным пунктом в разработке новых фотоэлектронных умножителей явилось исследование свойств ФЭУ-19, так как задачей такой разработки было создание ФЭУ, которые были бы в большей мере способны удовлетворять требованиям ядерной физики, чем этот умножитель. При этом первоочередной задачей было создание удовлетворительного спектрометрического умножителя, т. е. ФЭУ с хорошим амплитудным разрешением, так как нужными качествами в этом отношении обладали лишь 1—2% изделий из выпуска ФЭУ-19 по действовавшим техническим условиям (1954 г.).

Как известно *, величина амплитудного разрешения ФЭУ зависит прежде всего от чувствительности фотокатода (точнее от его квантового выхода в области длин волн, излучаемых сцинтиллятором), от степени однородности этой чувствительности в пределах рабочей поверхности фотокатода, а также от величины сбора фотоэлектронов на рабочий участок эмиттирующей поверхности первого динода умножительной системы (в предположении, что при переходе электронного потока с динода на динод сбор вторичных электронов всюду составляет 100%). Обследование указанных свойств было проведено на нескольких партиях ФЭУ-19 из текущего выпуска (всего в количестве около 100 шт.).

Измерения чувствительности и квантового выхода показали весьма большой разброс от образца к образцу, а именно: чувствительность в пределах 2,5÷44 $\mu A\,lm^{-1}$, квантовый выход (для длины волны 4047Å), в пределах 1÷12%.

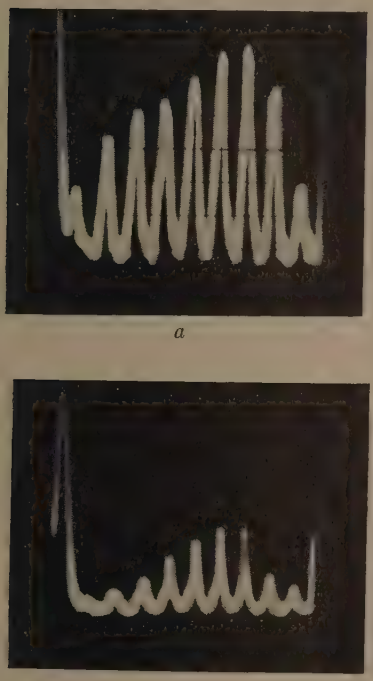
Измерения равномерности чувствительности фотокатода и сбора фотоэлектронов на первый динод проводилось при помощи простой установки, состоявшей из точечной лампы накаливания, диска Нипкова с 9 отверстиями и электроннолучевого осциллографа. Приводя диск Нипкова во вращение синхронным мотором, можно обследовать весь фотокатод по 9 строкам и фиксировать на экране осциллографа распределение чувствительности по фотокатоду (амплитуды каждого из 9 импульсов) и величину сбора в каждой из строк (осциллографируя вместо тока с фотокатода ток на первый динод).

На рис. 1 и 2 показаны типичные примеры снимков с экрана осциллографа, относящиеся к двум различным фотокатодам и к двум различным направлениям сканирования катода; в обоих случаях *а* относится к фотокатоду и *б* — к первому диноду. Рис. 1, *а* показывает один из двух обычных видов неоднородности чувствительности фотокатода: чувствительность больше в средней части и резко падает к краям; второму случаю, когда чувствительность ниже в средней части и выше у краев, соответствует рис. 2, *а*. На обоих рисунках видно также изменение соотношения между высотами импульсов при переходе от фотокатода к первому диноду. Это показывает, что сбор не одинаков для различных участков фотокатода (и падает от центра к краям). Особый интерес представляет сопоставление

* См., например, [1].

фотографий рис. 2. Если на рис. 1, *б* видны все 9 импульсов, соответствующие девяти строкам развертки на катоде, то на рис. 2, *б* совершенно исчезли три импульса: первый (считая слева направо), восьмой и девятый, тогда как седьмой — наиболее высокий на рис. 2, *а* — стал едва заметным.

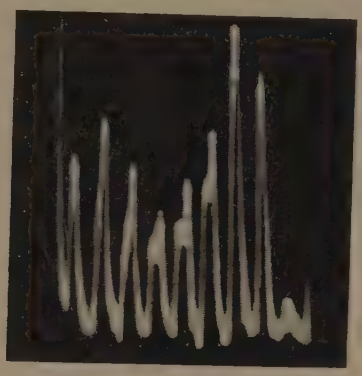
Различие в расположении опыта между обоими случаями состоит в том, что направление сканирования для рис. 1 параллельно плоскости симметрии динодной системы, а для рис. 2 — перпендикулярно этой плоскости.



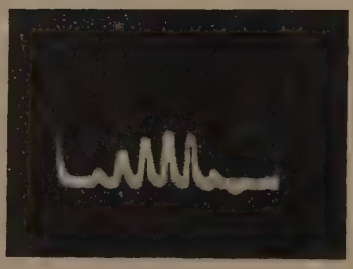
а

б

Рис. 1



а



б

Рис. 2

Рис. 1. Распределение чувствительности фотокатода (*а*) и сбора фотоэлектронов на первый динод (*б*) ФЭУ-19 в случае, когда направление сканирования параллельно плоскости симметрии динодной системы (плоскости рис. 3)

Рис. 2. То же, что на рис. 1 (для другого образца фотокатода) в случае, когда направление сканирования перпендикулярно плоскости симметрии динодной системы

Связанные с этим изменения поясняются рис. 3, где представлен электронооптический вход ФЭУ-19, смоделированный в электролитической ванне (но с тем отличием от реальных ФЭУ-19, что в промежутке между фотокатодом и диафрагмой имеются две дополнительные линзы, отсутствующие у ФЭУ-19), т. е. расположение электродов, полей и ход электронных траекторий в плоскости симметрии системы. Таким образом, рис. 1 соответствует сканированию фотокатода в направлении, параллельном плоскости рис. 3, а рис. 2 — сканированию в направлении, перпендикулярном ей. В системе, показанной на рис. 3, благодаря наличию дополнительных линз удается осуществить сбор фотоэлектронов на рабочую часть первого динода (отмечена стрелками), которая весьма узка (в натуре 1,5—2 мм). При отсутствии этих линз (реальные ФЭУ-19) лишь какая-то доля фотоэлектронов может быть собрана на рабочую часть первого динода (преимущественно со средней части катода, вылетающих, к тому же, под малыми углами к нормали), тогда как остальные или попадут на обратную сторону третьего динода, или будут поступать на первый

динод за пределами рабочей области, откуда выбитые ими вторичные электроны попадут на нерабочий участок второго динода (несколько превышающей половину направляющей динода, считая от верхней его границы). В том и другом случае эти фотоэлектроны пропадают для дальнейшего умножения.

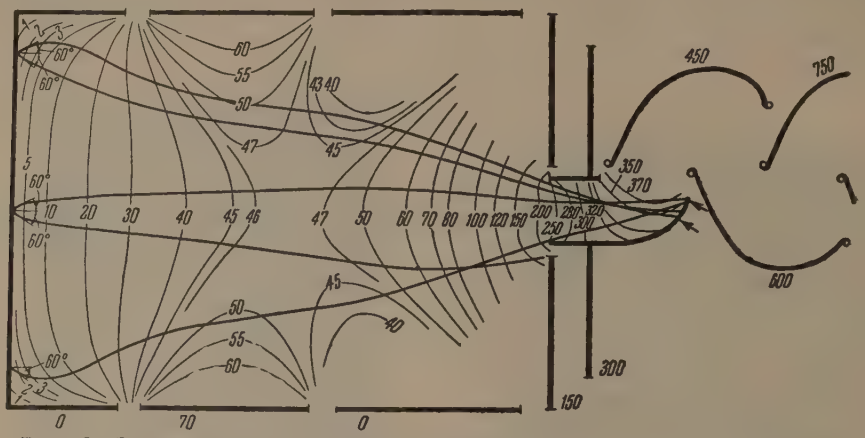


Рис. 3. Электронооптический вход ФЭУ-19, смоделированный в электролитической ванне (отличается от реальных ФЭУ-19 тем, что между фотокатодом и диафрагмой помещены две дополнительные линзы)

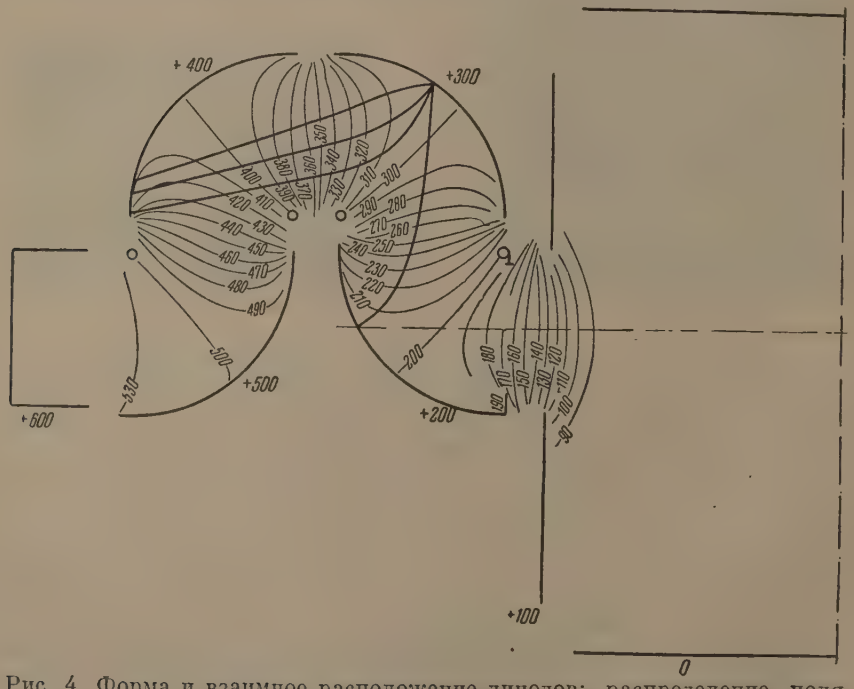


Рис. 4. Форма и взаимное расположение динодов; распределение поля и траектории электронов (полученные при моделировании в электролитической ванне)

Теперь легко понять и различия, вызываемые направлением сканирующего светового пучка. Действительно, в случае, которому соответствует рис. 1, сканирующий пучок в каждой из строк пересечет среднюю часть катода, т. е. ту, с которой попадание фотоэлектронов на первый динод возможно даже с краев (вследствие протяженности первого динода в этом направлении), тогда как при расположении строк в перпендикулярном направлении крайние строки на всем своем протяжении будут оказываться вне этой области.

Кратко рассмотренные выше результаты исследования свойств ФЭУ-19 послужили авторам этих ФЭУ для некоторых изменений устройства входа ФЭУ-19. Для нас это исследование наметило задачи, решение которых было необходимо для создания целесообразной конструкции спектрометрических ФЭУ, а также определило и ряд черт технологии их изготовления. Основной вывод был тот, что стремление сочетать торцовый фотокатод с динодной системой, применяемой в ФЭУ-19, вообще не целесообразно при разработке качественных ФЭУ для сцинтилляционных счетчиков (особенно предназначенных для серийного изготовления), так как существующее расположение ближайших к входу динодов друг относительно друга и относительно входных диафрагм требует большой точности и не соответствует практически осуществимой точности монтажа. Столь же очевидной стала и необходимость применения дополнительных линз на входе.

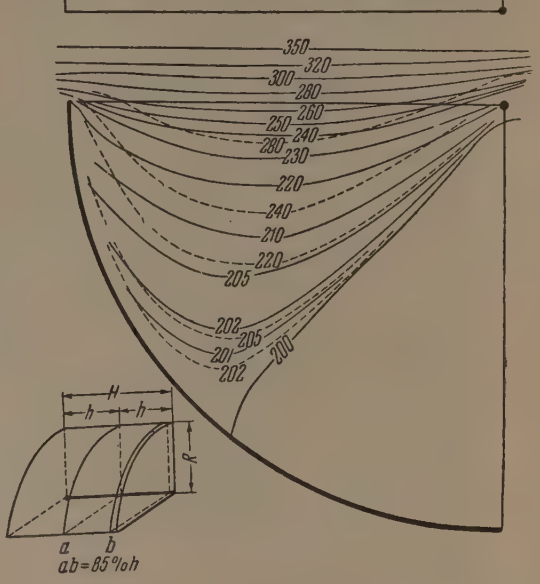


Рис. 5. Устройство отдельного динода нового ФЭУ (в виде четверти кругового цилиндра; $H = (1{,}5R)$ и распределение поля внутри динода для двух плоскостей: сплошные линии — для плоскости b, пунктирные линии — для плоскости a

Таким образом, первоочередной задачей являлся выбор динодной системы, которая по возможности легко совмещалась бы с торцовым фотокатодом.

Испытание ФЭУ-19 на устойчивость в работе (проведенное на тех же партиях) показало, что подавляющее большинство ФЭУ нестабильно. При этом удалось однозначно установить, что основная причина нестабильности — сурьмяно-цезиевое покрытие эмиттирующих поверхностей динодов. Отсюда следовала необходимость применения более устойчивых материалов для динодов и, следовательно, необходимость отхода от ФЭУ-19 не только в конструктивном отношении, но и в смысле всего процесса изготовления.

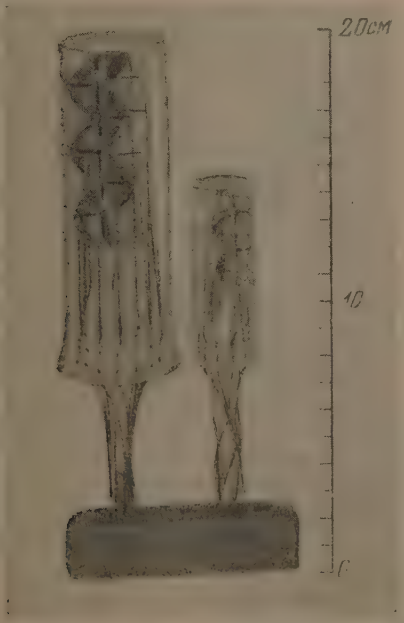


Рис. 6. Внешний вид ножек с динодными системами рассматриваемого типа: слева — соответствующей рис. 5, справа — с уменьшенными размерами

Динодная система, примененная в спектрометрическом типе ФЭУ, представляет собой развитие системы из так называемых L-динодов, опи-

санных Зворыкиным и его сотрудниками [2]. Эта система разрабатывалась нами с 1950 г., но была (в несколько отличном виде и независимо от нашей работы) опубликована фирмой Дю-Монт. На рис. 4 видны форма и взаимное расположение динодов, распределение поля и несколько электронных траекторий (полученных при моделировании в электролитической ванне). На рис. 5 видно устройство отдельного динода, представ-

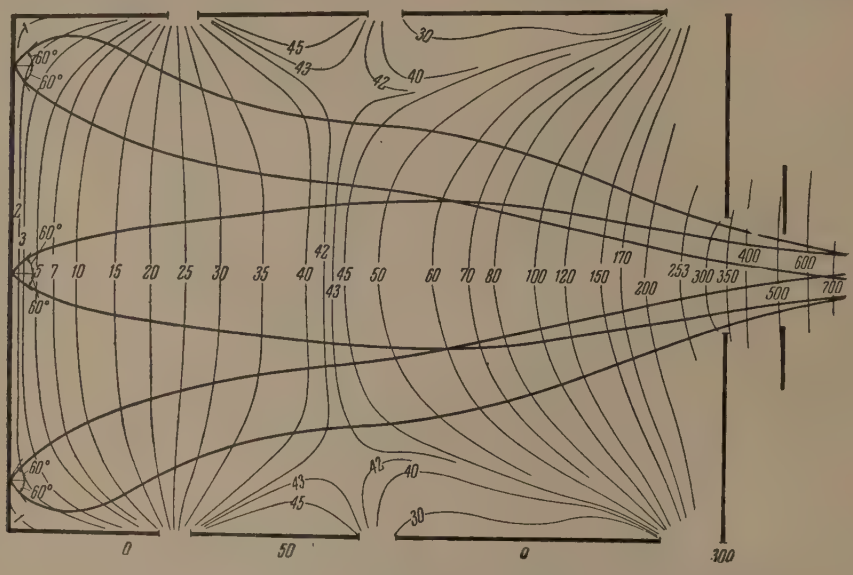


Рис. 7. Распределение поля и электронные траектории на входе спектрометрического ФЭУ (лабораторная марка 1С)

ляющего собой четверть кругового цилиндра с высотой, равной 1,5 радиуса основания. Здесь же более детально показано распределение поля внутри динода для двух плоскостей: средней (пунктир) и пересекающей динод на расстоянии 0,925 высоты от одного из оснований (сплошные линии). Существенным на этом рисунке является то, что из него видна малая величина градиента напряжения у рабочей поверхности динода (около $5\frac{V}{мм^{-1}}$). Это является недостатком данной системы, не позволяющим использовать ее в тех случаях, когда требуется высокое временно́е разрешение. В остальном же эти системы, как видно, из рис. 4, отвечают указанным выше требованиям, предъявляемым к системе для спектрометрического ФЭУ. Действительно, ни расположение первого, ни следующих динодов при сочетании умножительной системы с торцовым катодом не требует в данном случае очень большой точности, а ось электронооптического входа пересекает поверхность первого динода в области положительных градиентов. Таким образом, если фокусировка потока электронов с катода будет достаточно острой (для чего и необходимо иметь дополнительные электронные линзы на входе), то все требования к устройству входа спектрометрического ФЭУ оказываются выполненными.

На рис. 6 представлен внешний вид ножек (под защитными колпачками) со смонтированными на них динодными системами рассматриваемого типа: более крупная соответствует размерам динода рис. 5, меньшая — динодам с вдвое уменьшенными линейными размерами.

Учитывая необходимость применения для получения устойчиво работающих умножителей других динодных материалов, помимо Sb - Cs-слоев, мы остановились, после опробования ряда специальных сплавов, разработанных Е. С. Шпиченецким и И. Л. Рогельбергом в Институте «Гипроцветметобработка», на алюминиево-магниевом сплаве, как наиболее удобном технологически.

На рис. 7 показано распределение поля и электронные траектории на входе разработанного первым из этой серии спектрометрического ФЭУ, получившего лабораторную марку 1 С (внешний вид его показан на рис. 8).

Рис. 8. Внешний вид ФЭУ новых типов

Такое устройство входной камеры позволяет на каждом экземпляре ФЭУ осуществить сбор на первый динод в пределах 95÷100% электронов и тем самым обеспечить спектрометрические свойства у каждого умножителя, годного по остальным элементарным параметрам (квантовому выходу

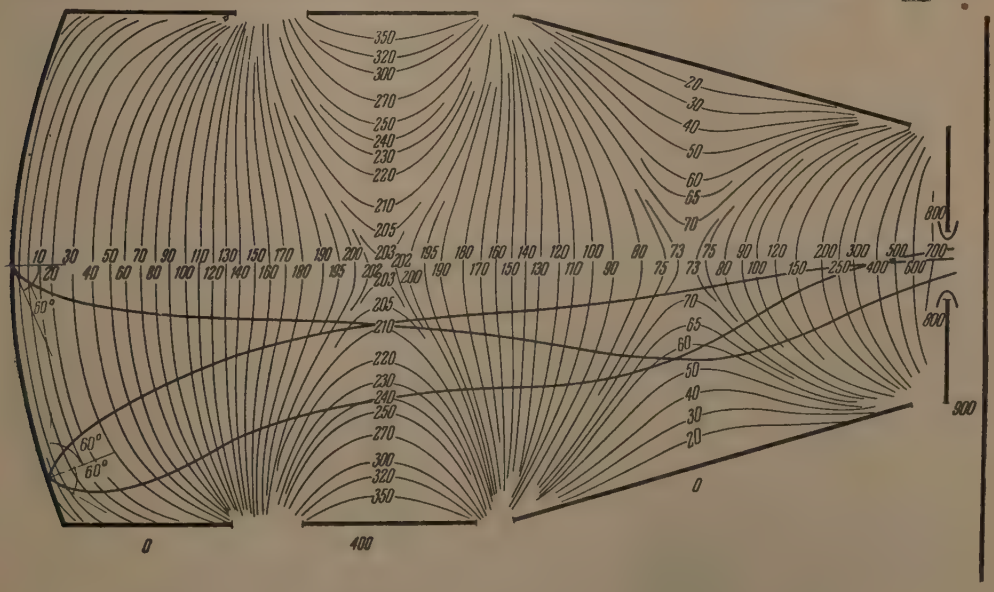


Рис. 9. То же, что на рис. 7, для ФЭУ лабораторной марки 1 Б

фотокатода, равномерности чувствительности, усилению). Подобный же результат (~ 100% сбора электронов) был получен и во всех ФЭУ типа 1 Б (рис. 8), для которого поля и траектории показаны на рис. 9.

А. Общие данные ФЭУ

Тип ФЭУ	Габар. размеры: макс. диам., мм	Габар. размеры: длина с цоколем, мм	Тип динодной системы	Число динодов	Материал динодов	Диам. фотокатода	Тип фотокатода
1С	48	205	линейн.	11	Сплав АМГК	40	сурьм.-цез.
1Б	80	290	»	11	»	75	»
1В	48	169	кругов.	10	»	40	»
2М	34	130	линейн.	10—13	»	25	»
2Б	150	310	»	11	»	145	»

Б. Элементарные параметры ФЭУ

Тип ФЭУ	Интегр.* чувств. фотокат., μA lm^{-1}	Квант. выход фотокат. (λ = 4047 Å) (эл квант$^{-1}$ ·100)	Неравномерность чувств. фотокатода, %	Сбор электр. на 1-й динод, %	Общее напряжение, V	Предельное напряжение между каскадами, V	Полное усилен.	Темновой ток в цепи коллектора μA	Входная емкость, pF
1С	30÷90	8÷16	±5	95±5	1800÷2200	170	$5\cdot10^5\div10^6$	0,1	⩽4
1Б	30÷90	8÷16	±5	95±5	1800÷2200	170	$5\cdot10^5\div10^6$	0,1	⩽4
1В	30÷90	8÷16	±5	95±5	2300÷2500	190	$\geqslant10^6$	0,05	⩽4
2М	30÷90	8÷16	±5	95±5	1250÷2200	170	10^5	0,1	⩽4
2Б	30÷90	8÷16	±10	90±10	1800÷2200	170	10^5	0,1	⩽4

В. Эксплуатационные параметры ФЭУ

Тип ФЭУ	Амплитудное разреш. при E = 0,861 MeV, %	Амплитуда собств. шумов, keV	Временное разрешение, сек.	Время, установлен. при включении, мин
1С	7÷ 9	⩽10	$5\cdot10^{-8}$	~3
1Б	7÷ 9	⩽10	$5\cdot10^{-8}$	~3
1В	8÷11	⩽10	$2\cdot10^{-9}$	~3
2М	7÷10	⩽10	$3\cdot10^{-8}$	~3
2Б	8÷12	⩽10	—	~3

Как уже отмечалось, применение динодных систем, подобных изображенным на рис. 6, в ФЭУ не дает высокого временно́го разрешения. Поэтому для умножителя с повышенным временны́м разрешением (получившего лабораторную марку 1 В, внешний вид которого также показан на рис. 8) мы использовали динодную систему кругового типа. Основное ее достоинство — возможность получения градиентов поля у эмиттирующих поверхностей динодов приблизительно на порядок величины больше, чем в случае предыдущих систем. Такая система вполне удовлетворительно сопрягается с торцовым фотокатодом (входная камера в этом случае не отличается от изображенной на рис. 7). Умножители этого типа имеют временно́е разрешение в пределах $(1{,}5\div3)\cdot10^{-9}$ сек.

Непосредственным расширением этой группы ФЭУ явилось создание ФЭУ типов 2 Б (диаметр фотокатода 150 мм) и 2 М (диаметр фотокатода 27 мм, динодная система — меньшая из изображенных на рис. 6).

---

* При цветовой температуре источника 2850°К.

Проведенные нами широкие испытания фотоэлектронных умножителей типов 1 С, 1 Б и 1 В в реальных условиях эксплуатации на большом количестве экземпляров показали в общем очень хорошие результаты. В таблице приведены основные данные о них. В той же таблице приведены аналогичные данные по типам 2 М и 2 Б, полученные для значительных партий. Испытания этих умножителей в реальных условиях также дали хорошие результаты.

В заключение следует остановиться на дальнейших направлениях работы по ФЭУ. Прежде всего должна быть расширена серия спектрометрических типов, различающихся диаметрами фотокатода в сторону как бóльших, так и меньших диаметров (это было осуществлено уже в 1956 году). Основная задача на дальнейшее— это создание новых временны́х типов с улучшенными характеристиками. Здесь имеется в виду ряд направлений работы, из которых можно отметить следующие: 1) освоение новой динодной системы кругового типа с большим числом динодов, 2) разработка новой временно́й системы линейного типа с кольцевыми динодами (внешний вид одного из первых пробных экземпляров, подобных ФЭУ, показан на рис. 10), 3) разработка временны́х ФЭУ с большими площадями фотокатодов.

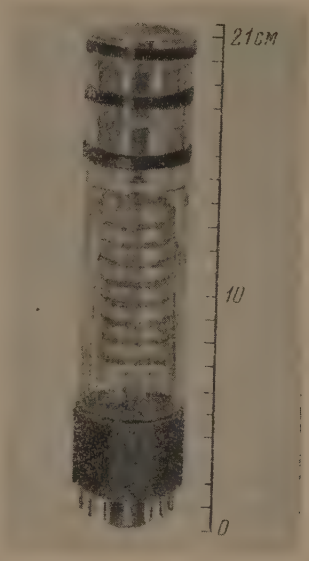


Рис. 10. Внешний вид нового типа ФЭУ с несколькими динодами тороидального типа

В работе по созданию новых типов ФЭУ наиболее активно участвовали А. Е. Меламид, Е. П. Юрлова, В. И. Богатырев, А. М. Потапов, Г. Э. Левин, Ю. А. Тимошенко, М. Ф. Адамович и В. Ф. Иванов.

Цитированная литература

1. Биркс Дж., Сцинтилляционные счетчики.— ИЛ, М., 1955.
2. Zworykin V. K., Morton G. A., Malter L., 24, 351 (1936).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. Е. МЕЛАМИД

ПРОИЗВОДСТВО ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ УМНОЖИТЕЛЕЙ И ИХ ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ

Под элементарными параметрами ФЭУ подразумеваются параметры, зависящие от свойств фотокатода, конструкции электроннооптического входа, конструкции и свойств динодной системы.

Основными элементарными параметрами, определяющими качество катода ФЭУ, являются его интегральная чувствительность и квантовый выход. Интегральная чувствительность фотокатода определяется как отношение фототока к световому потоку в 1 lm, падающему на фотокатод от источника с цветовой температурой 2850° К. Эта величина выражается обычно в $\mu A\ lm^{-1}$. Под квантовым выходом понимают отношение числа вырванных электронов к числу падающих квантов энергии, выраженное в %. Для полупрозрачных сурьмяно-цезиевых катодов эти величины зависят главным образом от толщины исходного слоя сурьмы и способа его обработки цезием, причем зависимость от толщины слоя, как видно из рис. 1, довольно резкая. Поскольку с увеличением толщины катода, кроме изменения величины квантового выхода, максимум спектральной характеристики сдвигается в длинноволновую часть спектра, как это видно из рис. 2, то для определения качества катода ФЭУ недостаточно знать только его интегральную чувствительность. Может оказаться, что при относительно большой интегральной чувствительности сравнительно толстый катод обладает малой величиной квантового выхода. В случае применения ФЭУ в качестве элемента сцинтилляционного счетчика, т. е. прибора, предназначенного для работы в сравнительно узкой спектральной области излучения сцинтиллятора, параметром, определяющим качество катода, является его квантовый выход в области излучения сцинтиллятора. Таким образом, для ФЭУ, предназначенных для работы в обычных сцинтилляционных счетчиках, можно было вполне отказаться от измерения величины интегральной чувствительности. Этот параметр необходим больше технологам, чем потребителю, поскольку по зависимости величины квантового выхода от интегральной чувствительности можно контролировать постоянство и разброс толщины катода. На рис. 3 представлена зависимость квантового выхода от величины интегральной чувствительности примерно для 100 шт. ФЭУ, взятых из текущей продукции. Как видно из рисунка, все точки ложатся на одну прямую с малым разбросом. Это говорит о том, что причиной разброса величины квантового выхода и интегральной чувствительности является сам процесс активации катода, а не изменение его толщины.

Наряду с квантовым выходом, элементарными параметрами ФЭУ, определяющими пригодность его в качестве элемента сцинтилляционного счетчика, являются: равномерность чувствительности фотокатода, сбор электронов и равномерность сбора электронов на первый эмиттер динодной системы. Под равномерностью чувствительности фотокатода понимается отношение фототока с данного участка поверхности катода к среднему арифметическому этих величин. Сбор электронов определяется как отношение числа электронов, поступающих на первый динод, к числу электро-

нов, покидающих катод. Равномерность сбора электронов определяется аналогичным образом, с той лишь разницей, что отношение числа электронов, поступающих на первый динод, к числу электронов, покидающих катод, относят к данному участку поверхности катода. На рис. 4 представлена равномерность катода ФЭУ типа 1Б (∅ катода 75 мм), изображенная в виде топографической карты чувствительности.

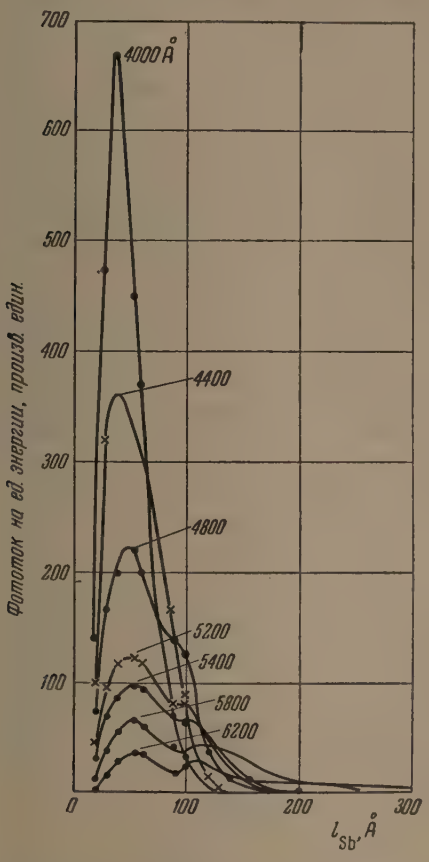


Рис. 1

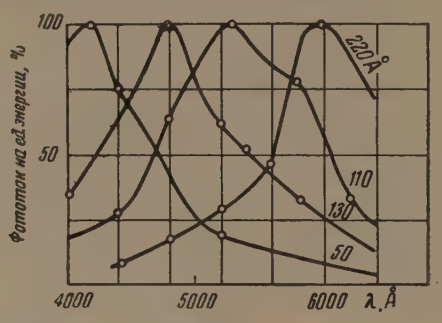


Рис. 2

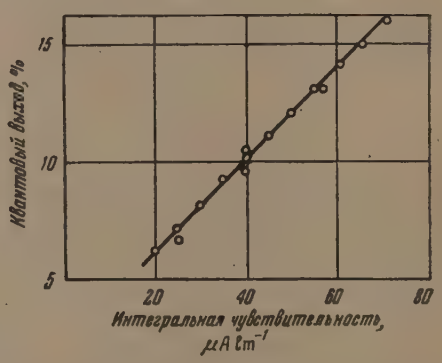


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость монохроматической чувствительности фотокатода ФЭУ от толщины исходного слоя сурьмы

Рис. 2. Зависимость распределения чувствительности по спектру для сурьмяно-цезиевого фотокатода от толщины исходного слоя сурьмы

Рис. 3. Зависимость квантового выхода фотокатода от его интегральной чувствительности

Таким образом, определение элементарных параметров ФЭУ дает возможность осуществить контроль производства ФЭУ как с точки зрения правильности соответствующих разделов технологического процесса, так и с точки зрения правильности конструкции отдельных элементов ФЭУ и всего ФЭУ в целом.

Та или иная группа элементарных параметров в своей совокупности определяет основные эксплуатационные параметры ФЭУ (амплитудное разрешение, временно́е разрешение и др.). Так, например, величина квантового выхода фотокатода существенно влияет на величину спектрометрического разрешения ФЭУ. На рис. 5 представлены зависимости спектрометрического разрешения от величины квантового выхода. Кривая *I* получена при облучении кристалла NaJ-Tl источником Cs^{137}, а кривая *II* — при освещении фотокатода световой вспышкой, эквивалентной 661 keV,

длительностью порядка 0,5 мк сек, спектральная характеристика которой примерно совпадает с излучением кристалла NaJ-Tl. Точки на графике представляют собой средние данные для не менее 10 шт. ФЭУ. Как видно из графика, величина спектрометрического разрешения пропорциональна корню из квантового выхода, что и следовало ожидать.

Необходимо заметить, что величина спектрометрического разрешения ФЭУ сильно зависит от качества применяемого кристалла. В процессе работы с различными кристаллами NaJ-Tl, выпускаемыми Харьковским заводом химических реактивов, на одном и том же ФЭУ нами были получены величины спектрометрического разрешения 9÷20% (для фотопика Cs^{137}). Поэтому мы считаем более целесообразным производить контроль спектрометрического разрешения ФЭУ у изготовителя не на радиоактивных источниках и сцинтилляционных кристаллах, а определять его по эквивалентным световым вспышкам. Методика измерения не отличается в этом случае от общепринятой, за исключением замены радиоактивного источника и кристалла, например, конденсатором Керра или специальной электроннолучевой трубкой с экраном, обладающим малым послесвечением.

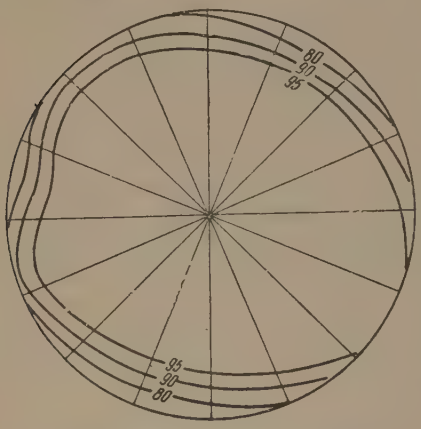


Рис. 4. Равномерность чувствительности фотокатода, изображенная в виде топографической карты (в процентах от среднего значения чувствительности)

Такие элементарные параметры, как равномерность катода, сбор электронов на первый эмиттер и равномерность сбора, зависящие в основном от конструктивных элементов ФЭУ, также очень существенны для определения пригодности ФЭУ в качестве элемента сцинтилляционного счет-

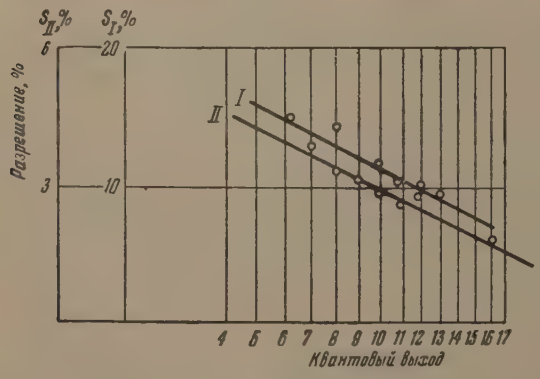


Рис. 5

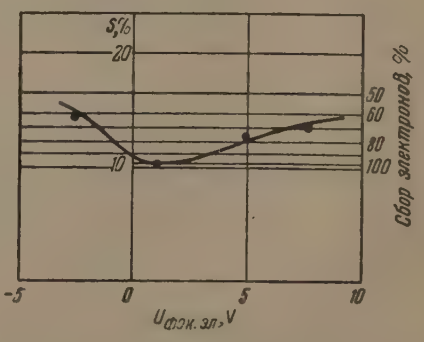


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость спектрометрического разрешения ФЭУ от величины квантового выхода: *I* — при облучении кристалла NaJ-Tl γ-лучами Cs^{137}, *II* — при освещении фотокатода световой вспышкой, эквивалентной энергии 661 keV, длительностью 0,5 мксек со спектральной характеристикой, примерно совпадающей с излучением кристалла NaJ-Tl. Точки — средние по измерениям не менее 10 шт. ФЭУ

Рис. 6. Сбор электронов и спектрометрическое разрешение в зависимости от величины напряжения на втором фокусирующем электроде

чика. На рис. 6 показана зависимость сбора фотоэлектронов и спектрометрического разрешения от величины напряжения на втором фокусирующем электроде. Точки на кривой соответствуют величине, пропорциональной корню из величины сбора электронов, имеющего место при данной ве-

личине напряжения. Как видно из графика, эти точки хорошо ложатся на кривую.

Для получения наилучшей величины сбора электронов для каждого ФЭУ необходимо подобрать оптимальные величины напряжений на его фокусирующих электродах. Эти напряжения определяются конструкцией входа ФЭУ и, естественно, различны для разных типов ФЭУ. Поэтому целесообразно в паспорте ФЭУ указывать оптимальный режим питания его входа.

Под элементарными параметрами ФЭУ мы также понимаем еще два параметра — коэффициент усиления динодной системы и темновой ток ФЭУ. Под коэффициентом усиления динодной системы понимают отношение тока в цепи коллектора ФЭУ с катода при определенном (рабочем) напряжении питания динодной системы. Коэффициент усиления определяется коэффициентом вторичной эмиссии материала динодов (при условии, что в динодной системе отсутствуют потери электронов). В табл. 1 представ-

Таблица 1

Коэффициенты вторичной эмиссии двух типов динодов

№ динодов	Материал динодов		№ динодов	Материал динодов	
	сплав АМГК (ФЭУ-1С)	сурьмяно-цезиевые (ФЭУ-19)		сплав АМГК (ФЭУ-1С)	сурьмяно-цезиевые (ФЭУ-19)
1	3,5	2,6	7	3,3	3,9
2	2,9	2,1	8	2,9	3,6
3	2,7	2,3	9	2,8	6,1
4	2,5	3,5	10	2,6	5,3
5	2,5	4,0	11	2,7	3,8
6	2,6	3,4			

лены величины коэффициентов вторичной эмиссии каждого эмиттера динодной системы ФЭУ-1С для межкаскадных напряжений, равных 100 V. Для сравнения приведены те же данные для сурьмяно-цезиевых динодов.

Как видно из таблицы, разброс этих величин для сурьмяно-цезиевых динодов больше, чем для сплавных.

Под темновым током ФЭУ понимают ток в цепи коллектора в отсутствие освещения фотокатода. Величина темнового тока ФЭУ, в основном, состоит из двух компонент—тока утечки в цепи коллектора и усиленного тока термоэмиссии катода и, главным образом, первых динодов. Для работы ФЭУ в качестве элемента сцинтилляционного счетчика главную роль играет вторая составляющая темнового тока. Эта составляющая зависит от типа выбранного катода, его поверхности и температуры окружающей среды. Для ФЭУ, предназначенных для работы в режиме сцинтилляционного счетчика, поэтому целесообразно указывать не величину темновых токов, а число темновых импульсов и амплитуду этих импульсов.

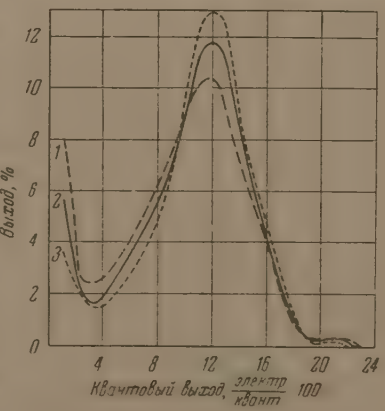


Рис. 7. Зависимость выхода ФЭУ с определенной величиной квантового выхода от этой величины: *1* и *3* — соответственно ФЭУ типа 1С и 1Б, *2* — средняя кривая

Поскольку та или иная группа элементарных параметров в своей совокупности определяет основные эксплуатационные параметры ФЭУ, вероятность получения качественного спектрометрического ФЭУ зависит

от вероятности получения оптимальных величин соответствующих элементарных параметров. Вероятность получения величин сбора электронов и равномерности сбора на первый динод (которые должны быть равны 90÷100 %) близка к единице, так как она зависит главным образом от конструкции электронооптического входа ФЭУ и системы испарителя сурьмы (для сурьмяно-цезиевых катодов). Вероятность получения оптимальных величин квантового выхода определяется технологией изготовления катода. Как видно из рис. 7, распределение числа ФЭУ по величине квантового выхода имеет довольно резкий максимум при относительно высоком значении этого параметра (12%). Кривые, обозначенные на рисунке цифрами *1* и *3*, относятся к ФЭУ типов 1С и 1Б соответственно. Кривая, обозначенная цифрой *2*, является средней относительно кривых *1* и *2*.

Таблица 2

№№ ФЭУ	Выход, %
500÷600	100
1300÷1400	70
2000÷2100	93
2400÷2500	71
Среднее	81

В табл. 2 представлены данные по выходу годных по своим спектрометрическим качествам ФЭУ, отнесенные к числу ФЭУ, годных по своим элементарным параметрам (квантовый выход больше 8%, сбор 90÷100%).

Как видно из табл. 2, выход годных ФЭУ в некоторых партиях близок к 100% и в среднем составляет около 80%.

Те, довольно тривиальные на первый взгляд, зависимости, которые были здесь изложены и подтверждены экспериментально на большом числе ФЭУ, говорят о том, что только при одновременном выполнении требований, предъявляемых к элементарным параметрам ФЭУ, может быть получен действительно так называемый спектрометрический тип ФЭУ. Во всех остальных случаях качественный спектрометрический ФЭУ может быть получен только в результате случайного стечения обстоятельств.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

А. Ф. ВИНОГРАДОВ

СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ СЧЕТЧИКИ С УСТАНОВКОЙ ТИПА «Б». I

Использование специально сконструированной для работы со сцинтилляционными счетчиками электронной аппаратуры позволяет получать значительную эффективность счета, высокую разрешающую способность, широкий диапазон измерений и хорошую стабильность.

Со сцинтилляционным счетчиком также оказывается целесообразным применение счетной аппаратуры, предназначенной для работы от счетчика Гейгера—Мюллера (например установки типа «Б» [1]), вследствие широкого распространения и доступности подобной аппаратуры.

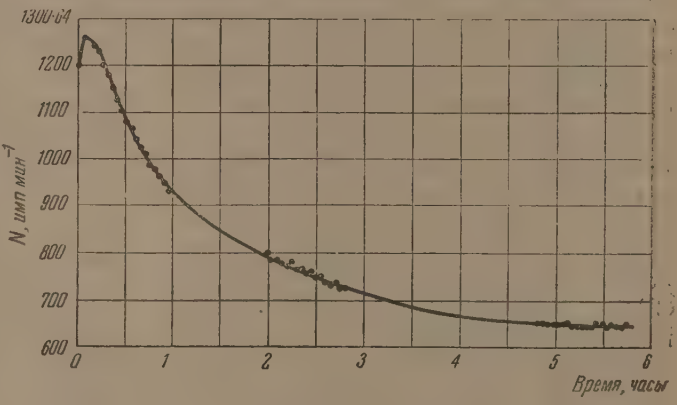


Рис. 1. Нестабильность счета во времени на установке типа «Б» со сцинтилляционным счетчиком. Источник β-частиц—C^{14}; напряжение питания — 1500 V

Однако некоторые технические характеристики этих установок, определенные параметрами газовых счетчиков, оказываются неподходящими для такого датчика, как сцинтилляционный счетчик. Подобные установки комплектуются высоковольтным выпрямителем, рассчитанным на малый ток и с низкой стабилизацией выходного напряжения в расчете на имеющиеся у газовых счетчиков «плато».

Что касается малой мощности высоковольтного источника, то это не является серьезным препятствием, так как в случае общего счета (без дискриминации импульсов по амплитуде) возможно применение высокоомного делителя на диноды ФЭУ с общим сопротивлением 20÷50 МΩ.

Недостаточная стабильность высоковольтного блока вносит более значительное затруднение. Так например, при использовании установки типа «Б» со сцинтилляционным счетчиком получается значительная нестабильность работы установки во времени. На рис. 1 приведена кривая, характеризующая такую нестабильность счета. Как видно из рисунка, общая эффективность счета падает с временем, внося большую ошибку в течение нескольких часов измерения.

Нетрудно предположить, что причиной уменьшения эффективности является уменьшение коэффициента усиления фотоэлектронного умножителя, так как основное усиление сосредоточено в нем. Спадание чувствительности обусловлено не утомляемостью фотоэлектронного умножителя, как это может показаться, ибо токи, при которых работает умножитель, малы, а изменением высокого напряжения, питающего умножитель. В этом

легко убедиться, сравнивая кривую изменения выходного напряжения блока высоковольтного выпрямителя (ВСЭ) во времени (рис. 2) и кривую, характеризующую нестабильность счета (рис. 1).

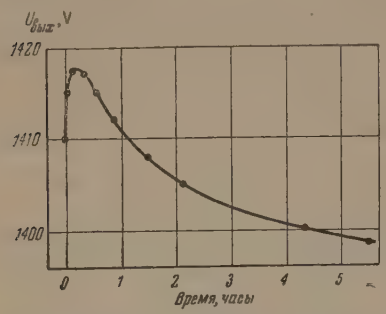


Рис. 2. Зависимость выходного напряжения блока высоковольтного выпрямителя (ВСЭ) от времени

В связи с этим полезно кратко рассмотреть характеристики стабильности блока ВСЭ [2] более подробно. На рис. 3 также приведены характеристики ВСЭ во времени для различных точек схемы блока при постоянстве питающей сети (см. схему блока).

На верхнем графике (кривая *1*) представлено изменение «опорного» напряжения на СГ-4, на среднем графике (кривая *2*)— изменение стабилизованного анодного напряжения, на нижнем графике (кривая *3*)— имеющееся при этом изменение высокого выходного напряжения блока ВСЭ. Сопоставляя эти кривые, легко видеть, что только в первые минуты после включения характер изменения высокого напряжения сходен с характером изменения «опорного», а вследствие этого и анодного напряжения, в дальнейшем же высокое напряжение продолжает уменьшаться при увеличении «опорного» и анодного.

Из этого можно сделать вывод, что изменение выходного напряжения ВСЭ при постоянном напряжении питающей сети в основном обусловлено нагреванием блока. Это изменение настолько значительно, что перекрывает изменения, обусловленные нестабильностью «опорного» напряжения (на СГ-4). Подтверждение этого предположения можно видеть на графике рис. 4, где представлено изменение высокого напряжения во времени. В точке *A* ход кривой меняет знак вследствие понижения окружающей температуры. Таким образом, повышение стабильности «опорного» напряжения в этой схеме не может привести к улучшению стабильности высокого напряжения.

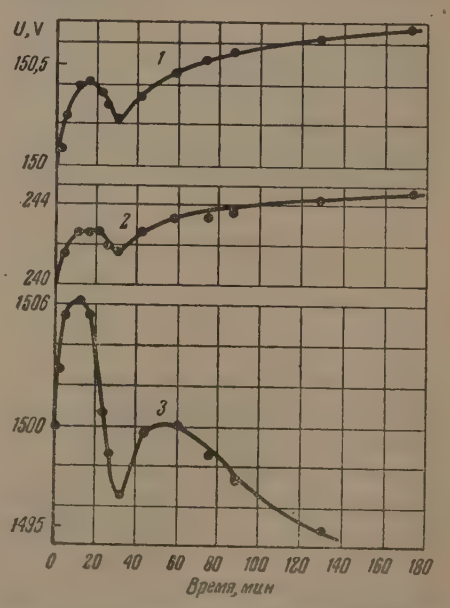


Рис. 3. Характеристики блока ВСЭ во времени для различных точек схемы: *1*— «опорное» напряжение на СГ-4, *2*— стабилизованное анодное напряжение, *3* — выходное напряжение блока

На рис. 5 показано изменение высокого напряжения при изменении напряжения питающей электросети. Это изменение высокого напряжения складывается с температурным уходом напряжения.

Из изложенного ясно, что при использовании блока ВСЭ в комплекте со сцинтилляционным счетчиком для получения сколько-нибудь надежных результатов измерения необходима стабилизация коэффициента усиления фотоэлектронного умножителя.

В 1952 г. Шерр и Герхарт [3] предложили стабилизацию коэффициента усиления фотоэлектронного умножителя, основанную на расфокусировке электронного пучка. Предложенная схема с равномерным делителем на диноды ФЭУ и одним «опорным» напряжением применялась авторами для фотоэлектронных умножителей типа RCA 5819 и RCA 7151. Применение такой схемы стабилизации к ФЭУ-19 не дало желаемых резуль-

татов. Кроме того, было желательно использование для питания ФЭУ-19 прогрессивного делителя, дающего увеличение отношения сигнал/шум [4]. Поэтому мы применили схему стабилизации с двумя опорными напряжениями и прогрессивный делитель (рис. 6).

Первое опорное напряжение E_{56}, равное 56÷60 V, включалось между пятым и шестым динодами, второе опорное напряжение E_{1011}, равное 80÷94 V — между десятым и одиннадцатым динодами ФЭУ-19.

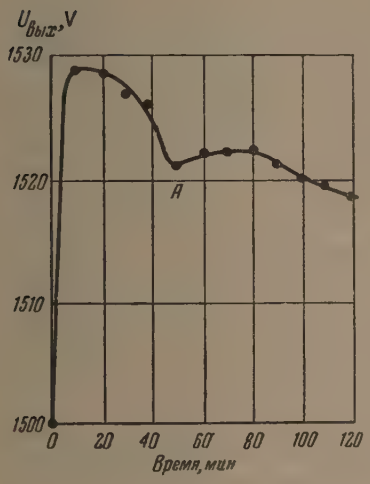


Рис. 4

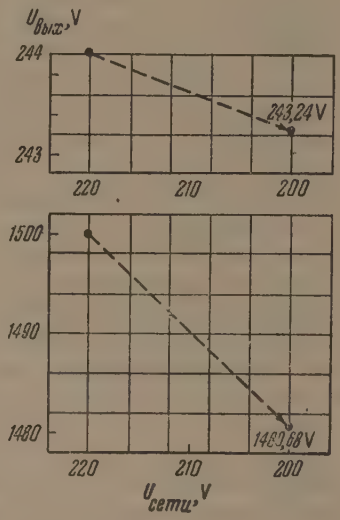


Рис. 5

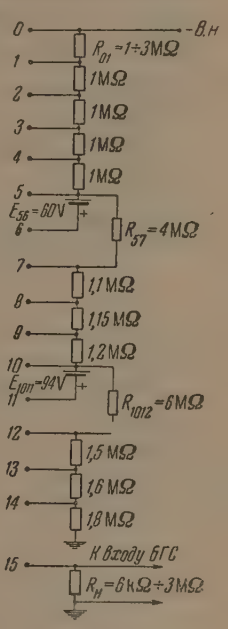


Рис. 6

Рис. 4. Зависимость высокого напряжения блока ВСЭ от времени (в точке *A* ход кривой меняет знак вследствие понижения окружающей температуры)

Рис. 5. Зависимость высокого напряжения блока ВСЭ от напряжения питающей сети

Рис. 6. Схема стабилизации коэффициента усиления ФЭУ-19 с двумя опорными напряжениями

В качестве опорных напряжений используются стандартные сухие батареи БАС-80. Потребление тока от опорных батарей практически отсутствует и срок их эксплуатации почти равняется сроку их хранения.

При обычной схеме питания динодов фотоэлектронного умножителя с увеличением общего питающего напряжения, приложенного к делителю, растет его коэффициент усиления. При строго фиксированных напряжениях между двумя парами динодов с увеличением напряжения, приложенного к делителю, коэффициент умножения на остальных динодах также растет. Однако вместе с тем вследствие неравномерности (искажения) поля около динодов с фиксированными потенциалами наступает расфокусировка электронного пучка, что приводит к обратному эффекту. Эффект расфокусировки в определенном интервале напряжений, питающих делитель, компенсирует увеличение коэффициента умножения на остальных динодах, что приводит к постоянству общего коэффициента усиления фотоэлектронного умножителя.

Схема с двумя опорными напряжениями действует подобно схеме Шерра и Герхарта, с той лишь разницей, что эффект расфокусировки имеет место в двух местах динодной системы и вступает в силу более равномерно, нежели в схеме с одним «опорным» напряжением. Это дает возможность получить более протяженные участки горизонтальной части вольт-амперной характеристики фотоэлектронного умножителя, т. е. получить «плато».

Величина «опорных» напряжений выбрана применительно к имеющимся выводам на стандартных батареях БАС-80, однако она может в известных

пределах варьироваться. Например, увеличение первого опорного напряжения E_{56} приводит к увеличению коэффициента усиления фотоэлектронного умножителя, но одновременно сдвигает «плато» в сторону более высоких напряжений. Были испытаны три партии фотоэлектронных умножителей ФЭУ-19 по 9—10 шт. в каждой партии. Судя по полученным результатам, испытанные умножители имели чрезвычайно большой разброс как по чувствительности, так и по геометрии динодной системы, однако большей частью умножители имели «плато» протяженностью 100÷300 V.

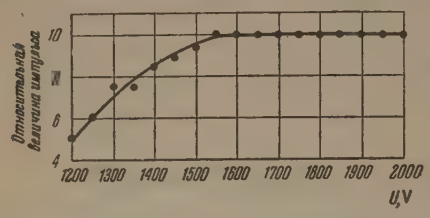


Рис. 7. Характеристика стабилизации ФЭУ-19, снятая при помощи вспышек тиратрона

Измерения проводились с использованием вспышек безнакального тиратрона МТХ-90, работающего в релаксационном режиме, с электронным осциллографом, включенным на выходе ФЭУ-19. Напряжение на делителе варьировалось, и при этом на экране осциллографа измерялась амплитуда импульса, характеризующая при постоянной интенсивности вспышек МТХ-90 коэффициент усиления ФЭУ-19. Интенсивность вспышек подбиралась при помощи диафрагмы таким образом, чтобы исключить ограничения импульса вследствие насыщения. На рис. 7 приведена характеристика стабилизации, снятая описанным способом.

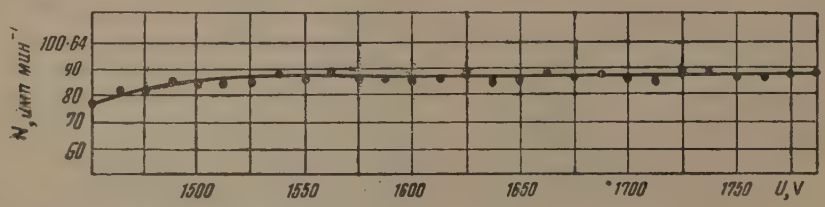


Рис. 8. Характеристика стабилизации ФЭУ-19, снятая при помощи счета электронов от C^{14}

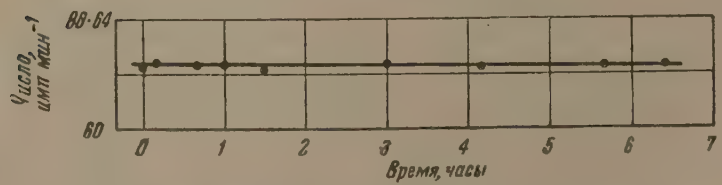


Рис. 9. Стабильность ФЭУ-19 (обр. № 13) с кристаллом толана во времени. Источник β-частиц — C^{14}

Схема рис. 6 применялась в сцинтилляционных счетчиках для измерения α-, β-, γ-излучений в комплекте с установкой типа «Б», имеющей фиксированный порог чувствительности. Характеристика стабилизации проверялась при счете электронов от C^{14} и приведена на рис. 8. Стабильность всего устройства во времени представлена на рис. 9.

Как видно, использование сцинтилляционного счетчика с подобного рода установками с точки зрения стабильности вполне возможно, но при стабилизации коэффициента усиления ФЭУ.

Разрешающее время используемой установки лежит в пределах $(5 \div 7) \cdot 10^{-5}$ сек. «Мертвое» время β- и γ-сцинтилляционных счетчиков—это 10^{-6} сек и даже меньше, но в комплексе с указанной установкой общая разрешающая способность определяется разрешающей способностью регистрирующего устройства. Разница в разрешающих способностях сцинтилляционных β- и γ-счетчиков и регистрирующего устройства до неко-

торой степени оправдывается тем, что исключена возможность регистрации ложных импульсов — сателлитов [5], возникающих в ФЭУ. Что же касается α-сцинтилляционного счетчика, то его разрешающая способность оказывается подходящей к разрешающей способности регистрирующего устройства.

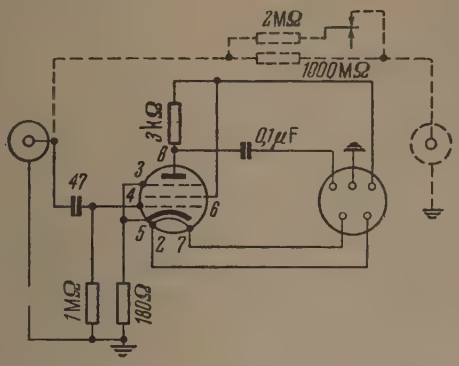


Рис. 10. Схема БГС на 6Ж4

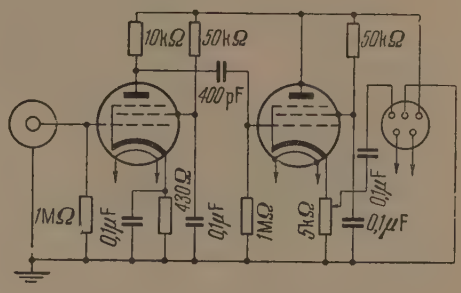


Рис. 11. Схема блока БСС

Предварительный усилитель установки типа «Б» (до сетки лампы входного мультивибратора), рассчитанный для работы от газовых счетчиков, имеет значительный завал частотной характеристики на высоких частотах. Малый коэффициент усиления на высоких частотах приводит к уменьшению общей эффективности счета, особенно при измерении β-излучений низких энергий. Этот недостаток можно устранить применением ФЭУ с высоким коэффициентом усиления.

Некоторое расширение полосы пропускания предварительного усилителя в сторону высоких частот позволяет применять практически все экземпляры ФЭУ-19. В установке типа «Б» с этой точки зрения целесообразна замена в выносном блоке БГС лампы 6Ж7 на 6Ж4 с одновременным укорочением кабеля БГС в два раза.

Схема БГС на 6Ж4 представлена на рис. 10. При замене необходимо в блоке ПС-64 [6] удалить сопротивление поз. *3* и параллельно сопротивлению поз. *5* подключить сопротивление 50 kΩ (0,5 W). Еще более эффективным оказывается замена блока БГС на блок БСС. Схема блока БСС представлена на рис. 11.

В результате проведенной работы было сконструировано счетное устройство с установкой типа «Б» и тремя сцинтилляционными счетчиками; β-счетчик имел эффективность, равную эффективности торцового счетчика, имеющего окно с поверхностной плотностью 1 мг см$^{-2}$ и ϕ 25 мм; эффективность γ-счетчика превышала эффективность газового счетчика в 15—20 раз; α-счетчик обладал эффективностью несколько меньшей, чем эффективность хорошо налаженной установки типа «Д».

Переход от измерений с одним видом излучений к измерениям с другим видом осуществляется при помощи двух ручек переключателей, расположенных на панели прибора. Две опорные батареи E_{56} и E_{1011} (см. схему рис. 6) одновременно питают все три счетчика.

Цитированная литература

1. Установка типа «Б» (описание и инструкция к пользованию), МПСС СССР, Москва, 1952.
2. Выпрямитель на 2500 V с электронной стабилизацией типа ВСЭ-2500 (описание и инструкция к пользованию), МПСС СССР. Москва, 1952.
3. Sherr R., Gerhart I.B., Rev. Sci. Instr., **23**, 770 (1952).
4. Марков А. А., Электронные методы экспериментальной физики. Моск. механ. институт, 1953 г. (стеклография).
5. Roucayrol J. C., Oberhausen E., Science, **122**, *3161*, 201—202 (1955).
6. Пересчетный прибор типа ПС-64 (описание и инструкция к пользованию), МПСС СССР, Москва, 1952.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

М. М. СОКОЛОВ и Н. И. КАРАБАНОВ

ПОЛЕВОЙ γ-РАДИОМЕТР СГ-42

Обнаружение малых содержаний радиоактивных элементов в природных условиях путем измерения радиоактивных излучений с достаточной точностью и скоростью важно для решения ряда практических задач.

Благодаря своей большой эффективности сцинтилляционный счетчик более ценен и удобен для этих целей, чем приборы, основанные на ионизации газов.

Нами разработан переносный портативный прибор со сцинтилляционным счетчиком для измерения γ-лучей с энергией от 50 keV и выше. Прибор изготовляется промышленностью под названием «Полевой γ-радиометр СГ-42».

Комплект прибора состоит из гильзы и пульта, соединенных кабелем длиной 1,5 м. Гильза представляет собой алюминиевый герметически закрытый стакан длиной 510 мм, ϕ 67 мм, с толщиной стенки 1 мм. Со стороны ввода кабеля имеется выдвижная ручка, предназначенная для переноса гильзы во время работы. Пульт изготовлен из листового алюминия и имеет размеры: 200 × 190 × 90 мм.

В гильзе размещены фосфо́р, фотоумножитель и релаксационное реле. В пульте находятся генератор высокого напряжения для питания ФЭУ, батареи. Ручки управления и стрелочный прибор для контроля режима питания прибора и для отсчета регистрируемого излучения размещены на верхней панели пульта.

В приборе используются — кристалл NaJ-Tl заводского изготовления с размерами: $d = 30$ мм и $l = 25$ мм и фотоумножитель ФЭУ-19М. Оптический контакт между кристаллом и ФЭУ осуществляется при помощи кремниево-органической жидкости.

Электрическая схема прибора показана на рисунке.

Прибор имеет три шкалы: первая — 0÷50 μ час$^{-1}$, вторая — 0÷150 μ час$^{-1}$, третья — 0÷700—800 μ час$^{-1}$. Первые две шкалы — линейные, третья — нелинейная.

Порог чувствительности прибора при натуральном фоне 6÷7 μ час$^{-1}$ составляет около 2 μ час$^{-1}$*. Чувствительность его для радиевого источника — около 180÷200 имп мин$^{-1}$ на 1 μ час$^{-1}$. Постоянные времени прибора для первой шкалы 4,2 сек, для второй — 2,2 сек и для третьей — 1,2 сек. Относительная погрешность может быть определена по флюктуациям показаний прибора или по формуле

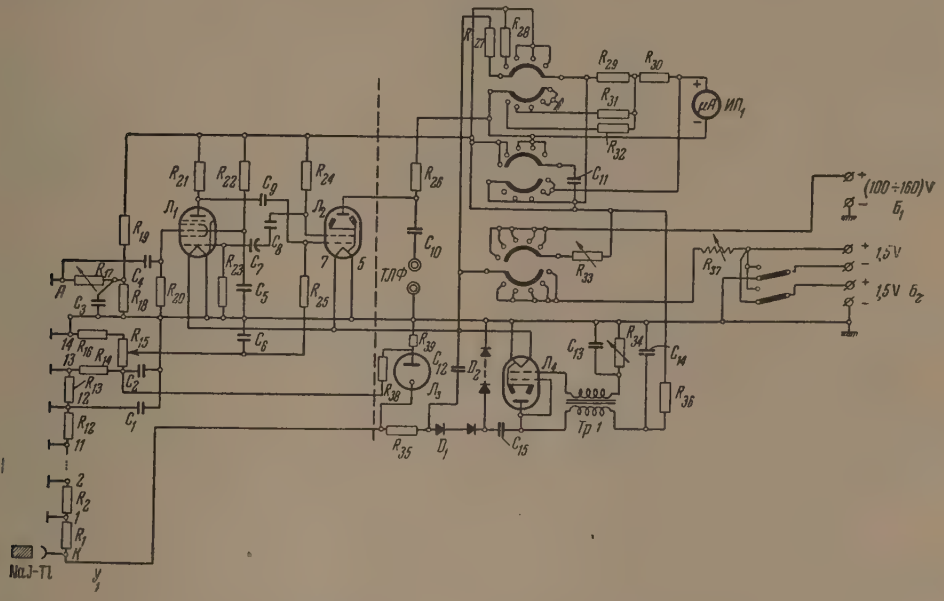
$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2RC \cdot \bar{n}}},$$

где $\bar{n}$ — среднее число импульсов, регистрируемое в единицу времени. Например, в конце первой шкалы погрешность составляет около 5%.

Вес всего комплекта прибора —5 кг. Для питания накала ламп используются элементы 2С-Л9 — 2 шт., для питания анодных цепей — батареи

* Утроенная квадратичная погрешность.

ГБ-80 — 2 шт. Срок службы комплекта батарей не менее 50 час. Стабильность работы прибора в температурном интервале —10 ÷ +40° достаточно высокая.



Принципиальная схема прибора СГ-42

Обозначение	Наименование	Обозначение	Наименование	Обозначение	Наименование	Обозначение	Наименование
$R_1 \div R_{13}$	МЛТ-0,5— 51 МΩII	R_{25}	МЛТ-0,5— 500 kΩII	R_{37}	Провол. перем. 10 Ω	C_{12}	КБГ-МП-0,1— 1,5 kV
R_{14}	МЛТ-0,5— 3 МΩII	R_{26}	МЛТ-0,5— 1 kΩII	R_{38}	МЛТ-0,5—2 МΩ	C_{13}	КБГ-И-0,05—200 V
R_{15}	СП-1-2а— 680 kΩ	R_{27}	МЛТ-0,5— 33 kΩI	R_{39}	МЛ-0,5—1,5 МΩ	C_{14}	КМБГ-160 V—1 μF
R_{16}	МЛТ-0,5— 820 kΩII	R_{28}	МЛТ-0,5— 3 МΩI	$C_1 \div C_3$	КБГИ-400 V— 3300 pF	C_{15}	КСО-7-2200 pF
R_{17}	СП-1-2а—1 МΩ	R_{29}	МЛТ-0,5— 56 kΩI	C_4	КСО-2—510 pF	$Л_1$	1А1П
R_{18}	МЛТ-0,5— 680 kΩII	R_{30}	МЛТ-0,5— 150 kΩI	C_5	КБГ-И-200 V— 0,1 μF	$Л_2Л_4$	2П1П
R_{19}	МЛТ-0,5— 220 kΩII	R_{31}	МЛТ-0,5— 16,7 kΩI	C_6	КБГ-И-200 V— 0,01 μF	$Л_3$	СГ-9С
R_{20}	МЛТ-0,5— 1 МΩII	R_{32}	МЛТ-0,5— 75 kΩI	C_7	КПК-3-10—100 pF	D_1D_2	Селеновые столбики АБС-1—5А
R_{21}	МЛТ-0,5— 360 kΩII	R_{33}	СП-1-20— 22 kΩ	C_8	КСО-2—680 pF	$У_1$	ФЭУ-19 м
R_{22}	МЛТ-0,5— 150 kΩII	R_{34}	СП-1-2	C_9	КСО-1—82 pF	$ИП_1$	Микроамперметр М-592
R_{23}	МЛТ-0,5— 360 kΩII	R_{35}	МЛТ-0,5— 3 МΩII	C_{10}	КСО-2—510 pF	$Б_1$	ГБ-80 (2 шт.)
R_{24}	МЛТ-0,5— 24 kΩII	R_{36}	МЛТ-0,5— 1 kΩII	C_{11}	КМБГ-160 V— 20 pF	$Б_2$	20 (2 шт.) 2С

В основном прибор предназначен для выполнения геологопоисковых работ. При замене кристалла NaJ-Tl соответствующими фосфорами прибор может быть использован для регистрации быстрых и медленных нейтронов.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

Г. М. ДИКАРЕВА

СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ β-ЗАГРЯЗНЕННОСТИ В ПРИСУТСТВИИ γ-ФОНА

Задача обнаружения и измерения β-загрязненности рабочих поверхностей, одежды и рук работающего персонала в присутствии внешнего поля γ-излучения имеет большое практическое значение.

Трудность задачи состоит в том, что нужно зарегистрировать β-частицы загрязненности на фоне вторичных электронов, создаваемых γ-фоном, число которых значительно превышает уровень β-активности, причем спектр как β-, так и γ-излучения заранее не известен.

Следовательно, основным критерием при выборе метода измерения служит отношение эффективностей регистрации β- и γ-излучения $K = \frac{f_\beta}{f_\gamma}$, которое должно быть получено максимальным.

Датчик β-радиометра, способного измерять допустимые уровни β-загрязненности в условиях повышенного γ-фона, должен удовлетворять следующим основным требованиям: 1) иметь максимально возможную чувствительность к β-излучению, не зависящую от энергии β-лучей; 2) иметь малую чувствительность к γ-излучению, не зависящую от энергии γ-квантов; 3) иметь хорошее разрешающее время.

Этим требованиям в большей степени может удовлетворить датчик на основе фотоумножителя со сцинтиллятором.

Естественным путем для снижения чувствительности сцинтиллятора к γ-излучению является уменьшение его толщины и выбор вещества сцинтиллятора с малым атомным номером Z. Уменьшение толщины сцинтиллятора лимитируется, однако, отношением амплитуды импульсов от β-частиц к амплитуде среднего шумового импульса фотоумножителя, так как величина световой вспышки в сцинтилляторе падает с уменьшением доли энергии, потерянной в нем электроном.

Поэтому важно иметь сцинтиллятор с большим световым выходом, что при прочих равных условиях позволит еще больше уменьшить его толщину. Важное преимущество тонких сцинтилляторов — это малая зависимость чувствительности от жесткости излучения.

Реш и Дональдсон [1] предложили радиометр для смешанного и раздельного измерения дозы от β- и γ-излучений, основанный на сцинтилляционном счетчике с тонким кристаллом антрацена. Антрацен был выбран с связи с тем, что по химическому составу он эквивалентен ткани и из всех известных органических кристаллов имеет наибольший световой выход. Такой радиометр имеет угловую зависимость, близкую к угловой зависимости показаний экстраполяционной камеры.

Для измерения β-загрязненности в присутствии значительного γ-фона существенное преимущество радиометра со сцинтилляционным датчиком представляет хорошее разрешающее время сцинтилляционного счетчика, позволяющее увеличить загрузки на 3 порядка по сравнению с радиометром на существующих счетчиках типа СТС-5.

Целью проведенных нами опытов был подбор наиболее подходящего сцинтиллятора для получения оптимального отношения эффективностей

регистрации β- и γ-излучений. В качестве сцинтилляторов мы использовали органические пленки, представляющие собой раствор тетрафенилбутадиена в полистироле, слои светосостава К-5 (ZnS-Ag), нанесенные на стекло, тонкие органические монокристаллы стильбена разных толщин.

Измерения проводились на фотоумножителе ФЭУ-19М с питанием стабилизованным отрицательным напряжением от стандартного выпрямителя марки ВС-9; импульс с фотоумножителя подавался на усилитель с коэффициентом усиления 100, амплитудный дискриминатор и счетное устройство. Катод фотоумножителя затемнялся от внешнего света алюминиевой фольгой с поверхностной плотностью 4 мг см$^{-2}$.

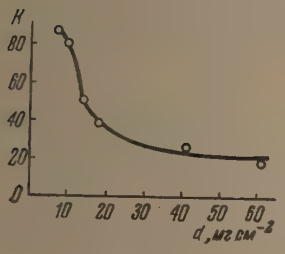


Рис. 1

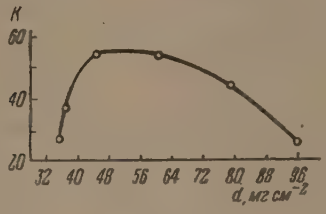


Рис. 2

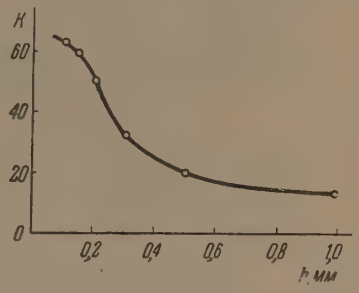


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость отношения эффективностей регистрации β- и γ-излучений $K = \frac{f_\beta}{f_\gamma}$ от поверхностной плотности d пленки раствора тетрафенилбутадиена в полистироле

Рис. 2. То же, что на рис. 1, но для слоя ZnS-Ag

Рис. 3. Зависимость отношения эффективностей регистрации β- и γ-излучений $K = \frac{f_\beta}{f_\gamma}$ от толщины кристалла стильбена

Для получения оптимального отношения амплитуды импульса стандартного светового сигнала к амплитуде среднего шумового импульса ФЭУ был проведен подбор напряжения на фотоумножителе.

В качестве источников β-излучения использовались тонкие слои Sr^{90}—Y^{90}, равномерно нанесенные на подложки из алюминия; γ-фон создавался Co^{60}. При разных толщинах сцинтиллятора были сняты кривые зависимости скорости счета от напряжения дискриминации, из которых рассчитывалось отношение эффективностей счета β- и γ-излучений.

Для органических пленок с тетрафенилбутадиеном были измерены эффективности счета излучений β- и γ-излучений при толщинах, соответствующих поверхностным плотностям 6,5 мг см$^{-2}$; 7,2; 9,3; 13,7; 18,0; 41,0; 63,7 и 110,0 мг см$^{-2}$. Зависимость отношения эффективностей счета β- и γ-излучений от толщины пленки $K = \frac{f_\beta}{f_\gamma}$ представлена на рис. 1; максимальное значение $K = 87$ получено для пленки 7,2 мг см$^{-2}$. Однако эффективность регистрации β-частиц при полной дискриминации шумов ФЭУ составляет только 4,3%.

Это можно объяснить малым световым выходом изготовленных нами пленок, сцинтилляционная эффективность которых по грубой оценке не превышает 20% эффективности кристалла стильбена.

При малой толщине пленки это приводит к тому, что большинство импульсов от β-частиц имеют амплитуды, сравнимые с собственными шумами ФЭУ.

Применение пленок в сцинтилляционном датчике радиометра приведет к увеличению времени и ошибок измерения, и контроль низких уровней загрязненности станет практически невозможен.

Для тонких слоев светосостава ZnS-Ag был получен хорошо заметный максимум на кривой зависимости отношения K от толщины слоя (рис. 2). Максимум K лежит около значения поверхностной плотности 45 мг см $^{-2}$, что объясняется наличием «эффективной толщины» у мелкокристаллических фосфо́ров, имеющих низкую прозрачность для собственного излучения.

Удовлетворительные данные были получены нами на тонких монокристаллах стильбена, любезно предоставленных нам сотрудниками Института кристаллографии АН СССР. Результаты измерений с кристаллами разных толщин сведены в табл. 1.

Таблица 1

Эффективность регистрации β- и γ-излучений для кристаллов стильбена разной толщины

Толщина кристалла, μ	Эффективность		$K = \frac{f_\beta}{f_\gamma}$
	β-счета f_β, %	γ-счета f_γ, %	
100	23,6	0,37	64
150	18,0	0,31	60
200	24,8	0,48	51
300	28,0	0,93	31
500	35,5	1,80	20
1000	52,0	4,20	13

Таблица 2

Минимальная поверхностная β-загрязненность, которая может быть обнаружена

Мощность дозы γ-фона, μг сек$^{-1}$	Удельная β-активность измеряемой поверхности, частица см$^{-2}$сек$^{-1}$
50	36,0
25	24,7
10	16,0
5	11,7
1	5,2

Заниженное значение эффективности счета β- и γ-излучений для кристалла 150 μ может быть объяснено плохим качеством имевшегося в нашем распоряжении кристалла.

На рис. 3 представлена кривая зависимости отношения эффективностей K от толщины кристалла стильбена. Наибольшее отношение $K = 64$ получено для кристалла толщиной 100 μ (поверхностная плотность 12 мг см$^{-2}$).

Кривые зависимости скорости счета от напряжения дискриминации для этого кристалла представлены на рис. 4. При полной дискриминации шумов ФЭУ эффективность регистрации β-частиц составляет 23,6% — это лучший из полученных результатов. Очевидно, дальнейшее уменьшение толщины кристалла поведет к еще большему росту K, но абсолютная эффективность β-счета будет падать. Возможно, что толщина кристалла 100 μ не является оптимальной, но в нашем распоряжении не было более тонких кристаллов.

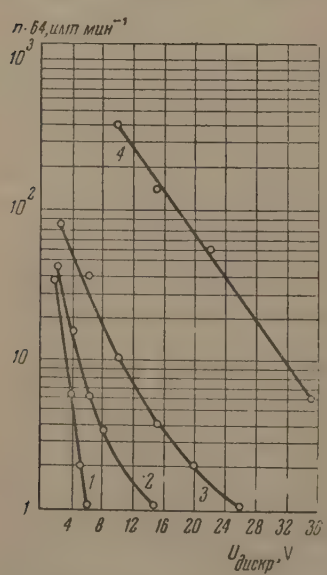


Рис. 4. Зависимость скорости регистрации β- и γ-излучений от напряжения дискриминации: *1* — шумы ФЭУ, *2* — β-загрязненность, *3* — γ-загрязненность, *4* — γ-фон (10 μг сек$^{-1}$)

На основании полученных экспериментальных данных по эффективности счета β- и γ-излучений для кристалла стильбена с поверхностной плотностью 12 мг см$^{-2}$ были сделаны расчеты минимальных уровней β-загрязненности, которые практически могут быть измерены при заданном γ-фоне (табл. 2).

Расчет проводился для двухканальной системы, один из датчиков которой измеряет β-+γ-излучение, а второй —γ-излучение с последующей компенсацией. В расчете приняты следующие значения: площадь кристалла $S=10$ см^2, постоянная времени измерителя скорости счета $RC=20$ сек, относительная вероятная ошибка измерения β-активности $\varepsilon_\beta \leqslant 10\%$.

Цитированная литература

1. Реш В. К., Дональдсон Е. Е., Портативные приборы для дозиметрии бета-лучей.— Доклады иностранных ученых на Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Дозиметрия ионизирующих излучений, стр. 121.— 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXII, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1958

В. С. ФИЛОНОВ

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЕТЕКТОРОВ ТЕПЛОВЫХ И БЫСТРЫХ НЕЙТРОНОВ

Описываемые детекторы были изготовлены для промышленных образцов дозиметров тепловых и быстрых нейтронов типа РН-3 и РН-4.

Наиболее приемлемым детектором быстрых нейтронов для этих приборов оказался детектор, описанный в литературе под названием «таблетка Горняка» [1].

Детектор обладает достаточно высокой эффективностью регистрации потоков быстрых нейтронов в диапазоне энергий 0,5÷14 MeV в высоком γ-фоне (до 250 μr сек$^{-1}$). По данным [1] она составляет ~1% для энергии 4 MeV. Эта эффективность для различных энергий нейтронов меняется таким образом, что до некоторой степени отражает ход кривой доз (рис. 1*)

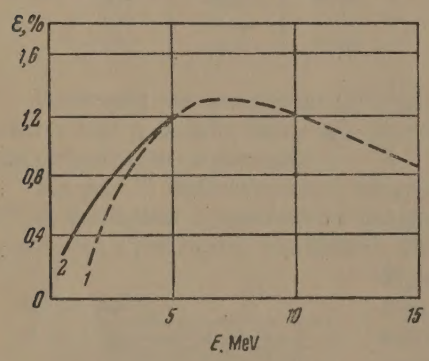


Рис. 1

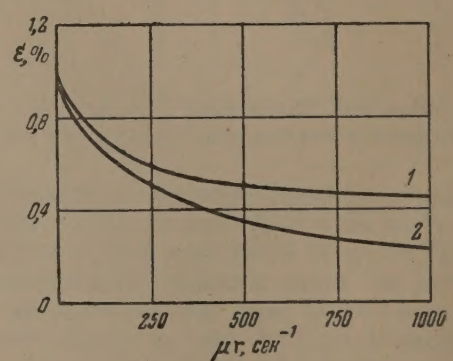


Рис. 2

Рис. 1. Сравнение эффективности детектора нейтронов (*1*) с кривой доз (*2*)

Рис. 2. Зависимость эффективности регистрации нейтронов от мощности дискриминируемого γ-фона: *1* — детектор тепловых нейтронов, *2* — детектор быстрых нейтронов

Импульсы, возникающие под действием γ-излучения, по амплитуде на порядок меньше импульсов от нейтронов. Это позволяет осуществить надежную дискриминацию γ-фона. При этом соответственно падает и эффективность регистрации нейтронов (рис. 2).

Детектор не обладает направленностью: изменение угла падения нейтронов на детектор вызывает изменение эффективности регистрации, укладывающееся в ±5% (рис. 3).

Температурные испытания этого детектора вместе с фотоэлектронным умножителем ФЭУ-19 показали, что при возрастании температуры на 1% в диапазоне температур 10÷60° счет падает на 0,6% (рис. 4). При этом амплитуда импульсов от излучений падает, а амплитуда шумов увеличивается (рис. 5).

---

* Кривая *2* на рис. 1 дана по старым литературным данным. В области 5 ÷ 15 MeV предельно допустимый поток постоянен. Принятая в настоящее время в СССР кривая доз не имеет пологого участка.

Измерения «хода с жесткостью» в другой лаборатории показали, что эффективность детектора быстрых нейтронов при 14 MeV в 1,5 раза выше, чем указанная на рис. 1.

Спектр шумов ФЭУ-19, а также спектры γ-излучения Co^{60} и нейтронов Ро—Be-источника для температуры 20° представлен на рис. 6.

Исследования показали, что каждое сопротивление делителя фотоумножителя ФЭУ-19 не может быть взято более, чем 5 МΩ. Увеличение сопротивления при больших γ-полях (~250 μr сек$^{-1}$) приводит к сильному перераспределению потенциалов на последних динодах. Это предъявляет

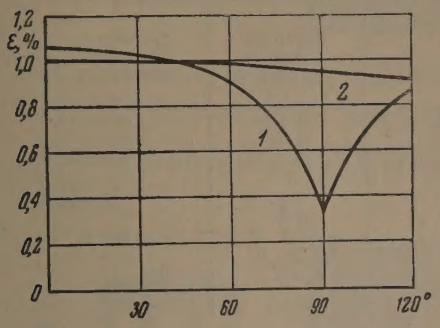


Рис. 3

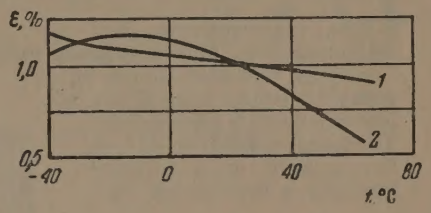


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость эффективности детекторов нейтронов от угла падения нейтронов: *1* — тепловые нейтроны, *2* — быстрые нейтроны

Рис. 4. Зависимость эффективности детекторов от температуры: *1*—тепловые нейтроны, *2* — быстрые нейтроны

особое требование к мощности источника питания фотоумножителя. Применение делителя с сопротивлением по 5 МΩ при напряжении, обеспечивающем максимальное отношение сигнал/шум, позволяет укладываться в ошибку ±3%. Разброс в эффективностях детекторов не превышает ±10%.

Детектор тепловых нейтронов отличается от описанного выше наличием в нем борного ангидрида. С точки зрения механизма работы отличие

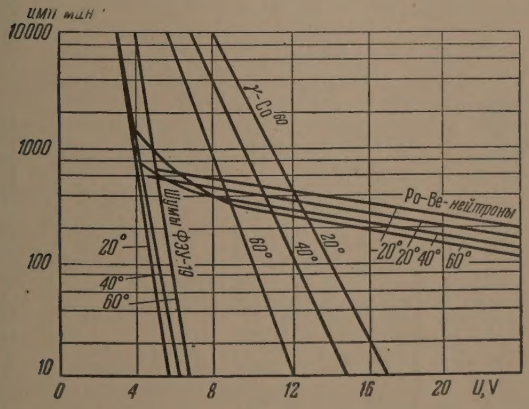


Рис. 5

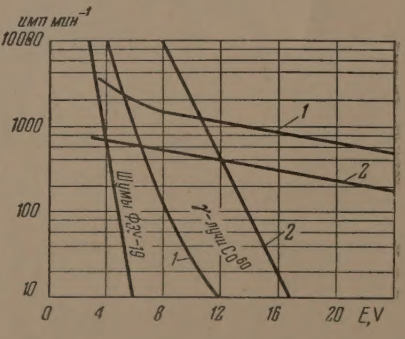


Рис. 6

Рис. 5. Интегральные кривые распределения импульсов от нейтронов γ-лучей Co^{60} и шумовых импульсов при различных температурах

Рис. 6. Интегральные кривые распределения импульсов шумов ФЭУ-19, импульсов от γ-лучей Co^{60} и нейтронов при 20°: *1* — детектор тепловых нейтронов, *2* — детектор быстрых нейтронов

заключается только в том, что в первом случае тяжелая ионизующая частица возникает как результат неупругого соударения, а во втором — упругого. Поэтому по своим параметрам детекторы близки друг к другу (см. рис. 2, 3, 4 и 6, а также таблицу), что позволяет заменять их в приборах без дополнительной подрегулировки.

Недостатком детектора тепловых нейтронов является подсчет быстрых нейтронов. Однако при измерении предельно допустимого потока тепловых нейтронов на фоне предельно допустимого потока для быстрых нейтронов подсчет составляет меньше 1%.

Параметры	Детектор быстрых нейтронов	Детектор тепловых нейтронов
Полная эффективность, %	1,4	1,2
Эффективность при запирании импульсов от γ-лучей Co^{60} (250 μг сек$^{-1}$), %	0,7	0,75
Аппроксимация кривой доз, %	±30	—
Изотропность в пределах 60°	±1	±10
Температурный ход на 1°, %	−0,6	−0,2
Предельный γ-фон, μг сек$^{-1}$	>1000	>1000
Разборос в параметрах, %	±10	±10

Автор выражает благодарность Н. Н. Приходченко и Е. К. Миловидову за помощь в работе.

Цитированная литература

1 Сцинтилляционный счетчик быстрых нейтронов, отчет ЛИП АН СССР, 1954; Rev. Sci. Instr., **23**, *6*, 264 (1952).